

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

0 376 776
A2

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 89403358.8

(51) Int. Cl.⁵: **A61K 7/13**

(22) Date de dépôt: 05.12.89

Revendications pour l'Etat contractant suivant:
ES.

(30) Priorité: 06.12.88 LU 87403

(43) Date de publication de la demande:
04.07.90 Bulletin 90/27(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL

(71) Demandeur: **L'OREAL**
14, Rue Royale
F-75008 Paris(FR)

(72) Inventeur: **De Labbey, Arnaud**
9, rue Charles Dordain
F-93600 Aulnay-sous-Bois(FR)
Inventeur: **Baudry, Alain**
19 Villa du Bouisson Ardent
F-95500 Gonesse(FR)
Inventeur: **Bauer, Daniel**
8bis Allée de la Fontaine
F-93340 Le Raincy(FR)
Inventeur: **Bore, Pierre**
197 avenue Daniel Perdrigé
F-93370 Montfermeil(FR)

(74) Mandataire: **Casalonga, Axel et al**
BUREAU D.A. CASALONGA - JOSSE
Morassistrasse 8
D-8000 München 5(DE)

(54) **Procédé de teinture de fibres kératiniques avec un hydroxyindole, associé à un dérivé quinonique et nouvelles 1,4-benzoquinones.**

(57) Procédé de teinture des fibres kératiniques caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition A contenant dans un milieu approprié pour la teinture au moins un mono- ou dihydroxyindole, l'application de la composition A étant précédée ou suivie par l'application d'une composition B contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un dérivé quinonique choisi parmi les ortho- ou para-benzoquinones, les ortho- ou para-benzoquinones monoamines ou diimines, les 1,2- ou 1,4-naphtoquinones, les ortho- ou para-benzoquinones sulfonimides, les α,ω -alkylène bis-1,4-benzoquinones ou les 1,2- ou 1,4-naphtoquinones monoamines ou diimines, les mono- ou dihydroxyindoles et les dérivés quinoniques étant choisis de façon à ce que la différence de potentiel d'oxydoréduction ΔE entre le potentiel d'oxydoréduction E_i des mono- ou dihydroxyindoles déterminé à pH 7 en milieu phosphate sur électrode de carbone vitreux par voltamétrie, et le potentiel d'oxydoréduction E_q du dérivé quinonique déterminé à pH 7 en milieu phosphate par polarographie sur électrode de mercure par rapport à l'électrode au calomel saturé soit telle que :

$$\Delta E = E_i - E_q \leq 320 \text{ mV.}$$

EP 0 376 776 A2

Procédé de teinture de fibres kératiniques avec un hydroxyindole, associé à un dérivé quinonique et nouvelles 1,4-benzoquinones.

La présente invention est relative à un nouveau procédé de coloration des fibres kératiniques et plus particulièrement des fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, mettant en oeuvre au moins un hydroxyindole, associé à au moins un dérivé quinonique ainsi qu'à de nouvelles 1,4-benzoquinones.

On a déjà proposé dans le passé de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux, à l'aide de dérivés hydroxylés de l'indole et plus particulièrement dans les brevets français de la demanderesse n° 1.133.594, 1.166.172, 2.390.156 et la demande de brevet français 2.536.993 qui proposent des procédés de teinture à l'aide du 5,6-dihydroxyindole en utilisant des cations métalliques jouant le rôle de promoteur de la mélanogénèse.

Le procédé décrit dans la demande de brevet français n° 2.594.331 de la demanderesse met en oeuvre, soit du manganèse sous forme de permanganate, soit un bichromate.

L'utilisation des cations métalliques dans les procédés de teinture pose cependant un certain nombre de problèmes dans la mesure où l'élimination de ces cations métalliques du cheveu est relativement difficile.

Après deux traitements et malgré les rinçages, il reste toujours des traces de métaux sur les cheveux, qui peuvent présenter des inconvénients lorsque les cheveux doivent subir ultérieurement des traitements comme des décolorations ou des permanentes. C'est particulièrement le cas du cuivre et du manganèse.

La demanderesse a décrit, par ailleurs, dans ses demandes de brevets français 2.593.061 et 2.593.062, un procédé de teinture mettant en oeuvre des dérivés d'indole et plus particulièrement le 5,6-dihydroxyindole en association avec un anion minéral et plus particulièrement un iodure.

Dans ce cas, cependant, les procédés nécessitent l'utilisation d'un oxydant minéral constitué notamment par le peroxyde d'hydrogène.

On a également décrit dans la demande EP-A-271186 la teinture des cheveux en utilisant des dérivés d'hydroxyindole et des oxydants, tels que l'acide périodique et les périodates, le permanganate de potassium, l'hypochlorite de sodium, le ferricyanure de potassium, le bichromate de potassium, le persulfate d'ammonium, l'oxyde d'argent, le chlorure ferrique, l'oxyde de plomb, le sulfate de calcium, le réactif de Fenton.

La demanderesse a découvert, ce qui fait l'objet de l'invention, qu'il était possible, de façon surprenante, d'effectuer une teinture à l'aide de dérivés hydroxylés de l'indole, sans utiliser le peroxyde d'hydrogène, l'ammoniaque, un cation métallique, ou un anion minéral, en imprégnant les fibres kératiniques et en particulier les cheveux par le dérivé hydroxylé de l'indole, cette imprégnation étant précédée ou suivie par l'application d'une composition contenant un dérivé quinonique.

La demanderesse a découvert, notamment, qu'il était particulièrement facile de teindre les cheveux naturels dans des tons très divers, des nuances claires aux nuances foncées.

L'invention a donc pour objet un nouveau procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines, mettant en oeuvre un dérivé hydroxylé de l'indole et à titre d'agent oxydant un dérivé quinonique.

D'autres objets de l'invention sont constitués par des dispositifs à plusieurs compartiments utilisés dans le cadre de ce procédé.

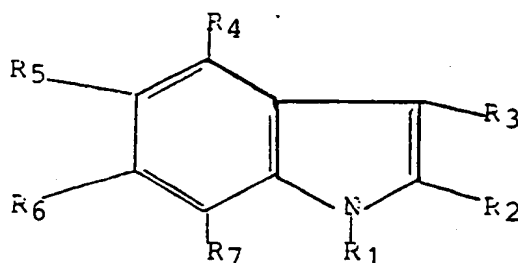
D'autres objets de l'invention apparaîtront à la lecture de la description et des exemples qui suivent.

Le procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines, telles que les cheveux, conforme à l'invention, est essentiellement caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition (A) contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un mono ou dihydroxyindole, l'application de la composition (A) étant précédée ou suivie par l'application d'une composition (B) contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un dérivé quinonique choisi parmi les ortho- ou parabenzoquinones, les ortho- ou parabenzoquinones monoimines ou diimines, les ortho- ou parabenzoquinones sulfonimides, les α , ω -alkylène bis-1,4-benzoquinones, les 1,2- ou 1,4-naphtoquinones, les 1,2- ou 1,4-naphtoquinone-monoimines ou diimines; les mono- ou dihydroxyindoles et les dérivés quinoniques étant choisis de façon à ce que la différence de potentiel d'oxydoréduction ΔE entre le potentiel d'oxydoréduction E_i des mono- ou dihydroxyindoles, déterminé à pH 7 en milieu phosphate sur électrode de carbone vitreux, par voltamétrie, et le potentiel d'oxydoréduction E_q des dérivés quinoniques déterminé à pH 7 en milieu phosphate par polarographie sur électrode de mercure et par rapport à l'électrode au calomel saturé, soit telle que

$$\Delta E = E_i - E_q \leq 320 \text{ mV.}$$

Les mono- ou dihydroxyindoles utilisés conformément à l'invention, répondent plus particulièrement à

la formule (I) suivante :



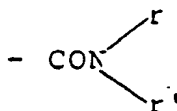
(I)

dans laquelle :

R₁ désigne hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄;

R₂ et R₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C₁-C₄, un groupement carboxyle, un groupement alcoxy (C₁-C₄) carbonyle, hydroxyalkyle (C₁-C₄), aminoalkyle (C₁-C₄);

R₄, R₅, R₆ et R₇, indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, amino substitué ou non par un ou deux groupements alkyle ou hydroxyalkyle en C₁-C₄, acyl (C₂-C₆) amino, carboxyle, carboxyalkyle en C₁-C₄, alcoxy(C₁-C₄)carbonyle,



R₈ et R₉ représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄,

R₁₀ représente un groupement alcoxy en C₁-C₄ ou un groupement mono- ou dialkyl (C₁-C₄) amino,

R₁₁, R₁₂ et R₁₃, identiques ou différents, représentent des groupements alkyle en C₁-C₄, linéaires ou ramifiés,

et les sels correspondants de métaux alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium et d'amines de ces composés.

Dans la formule précitée, les radicaux alkyle, linéaires ou ramifiés en C₁-C₂₀, sont particulièrement choisis parmi méthyle, éthyle, propyle, butyle, hexadécyle; le groupement aralkyle est de préférence un groupement benzyle; le groupement acyle en C₂-C₂₀ est de préférence choisi parmi les groupements acétyle, propionyle, butanoyle, pivaloyle, hexanoyle, myristoyle, hexadécanoyle; le groupement alcénoyle en C₃-C₂₀, linéaire ou ramifié, est de préférence choisi parmi les radicaux buténoyle, oleyle.

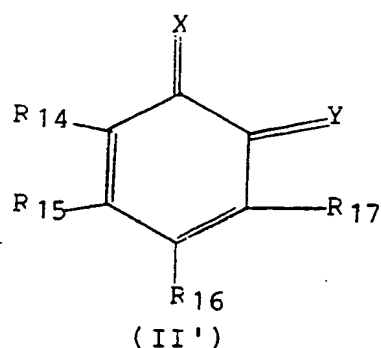
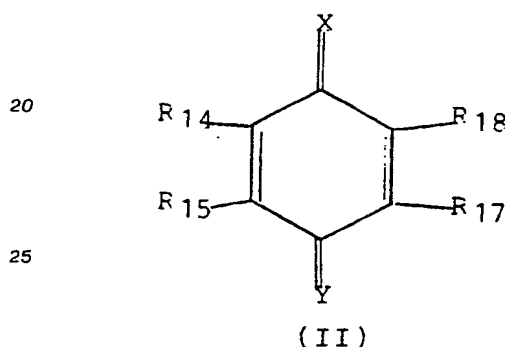
Les composés particulièrement préférés, selon l'invention, sont choisis plus particulièrement parmi :

- le 4-hydroxyindole
- le 4-hydroxy 5-méthoxyindole
- le 4-hydroxy 5-éthoxyindole
- le 5-hydroxyindole
- le 2-carboxy 5-hydroxyindole
- le 5-hydroxy 6-méthoxyindole
- le 6-hydroxyindole
- le 6-hydroxy 7-méthoxyindole
- le 5-méthoxy 6-hydroxyindole
- le 2-carboxy 6-hydroxyindole
- le 2-éthoxycarbonyl 6-hydroxyindole

- le 7-hydroxyindole
- le 2,3-diméthyl 7-hydroxy 4-méthoxyindole
- le 5,6-dihydroxyindole
- le 1-méthyl 5,6-dihydroxyindole
- 5 - le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole
- le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole
- le 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole
- le (5 ou 6)-acétoxy (6 ou 5)-hydroxyindole
- le 2-éthoxycarbonyl 5,6-dihydroxyindole
- 10 - le 2-carboxy 5,6-dihydroxyindole
- le 2,3-diméthyl 5-hydroxy 6-aminoindole
- le 2,3-diméthyl 5-amino 6-hydroxyindole.

Les dérivés quinoniques sont choisis plus particulièrement parmi les composés répondant aux formules (II) et (II') :

15



30 dans lesquelles :

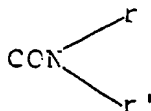
X désigne oxygène ou un groupement NR_{19} ;

Y désigne oxygène ou un groupement NR_{20} ;

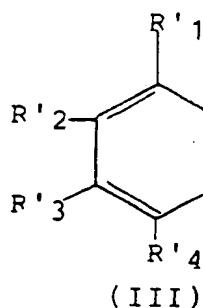
R_{19} et R_{20} , identiques ou différents, désignant hydrogène, halogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical alkyl (C_1-C_4)sulfonyle ou un radical phénylsulfonyle;

35 R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} et R_{18} désignent, indépendamment l'un de l'autre, hydrogène, un radical alkyle (C_1-C_4), un groupement carboxyle, alkyl(C_1-C_4) carbonyle, alcoxy (C_1-C_4)carbonyle, alcoxy(C_1-C_4) méthyle, alkyl- (C_1-C_4)thiométhyle, hydroxyalkyl(C_1-C_4) thiométhyle, hydroxyalkyl(C_1-C_4)sulfinyle,

40



55

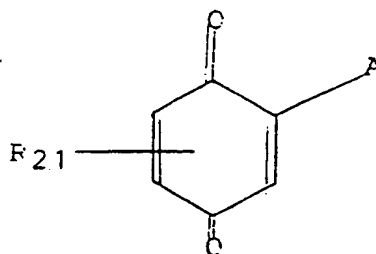


dans lequel :

R'_1 , R'_2 , R'_3 et R'_4 ont les significations indiquées ci-dessus pour R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , lorsqu'ils ne forment pas de cycle;

Conformément à l'invention, halogène est choisi de préférence parmi le fluor, le chlore ou le brome.

L'invention a également pour objet de nouvelles 1,4-benzoquinones de formule :



(IV)

dans laquelle A représente les groupements CH_2SR ou SR ,

dans lesquels R désigne un groupement alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou hydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$; R_{21} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou le groupement SR , R ayant la signification mentionnée ci-dessus, sous réserve que R_{21} représente un atome d'hydrogène lorsque A désigne le groupement $\text{-CH}_2\text{SR}$,

et leur utilisation dans des compositions tinctoriales pour fibres kératiniques, telles que les cheveux.

Les composés préférés sont choisis, notamment parmi les benzoquinones de formules (II) et (II'), dans lesquelles :

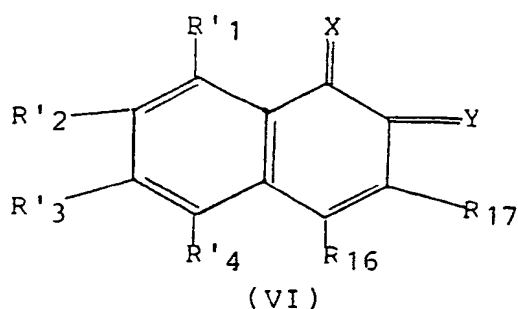
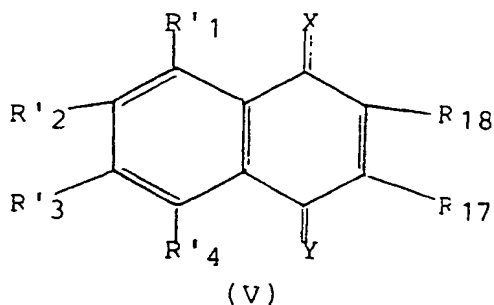
R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} désignent, indépendamment l'un de l'autre, hydrogène, alkyle inférieur en $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcoxy inférieur en $\text{C}_1\text{-C}_4$, halogène, acylamino en $\text{C}_2\text{-C}_6$, SO_3M , alcoxy($\text{C}_1\text{-C}_4$)méthyle, carboxy alkyle($\text{C}_1\text{-C}_4$), alcoxy($\text{C}_1\text{-C}_4$)carbonyle, dialkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$) amino, OZ_1 dans lequel Z_1 représente carboxyalkyle ($\text{C}_1\text{-C}_4$), hydroxyalkyle($\text{C}_1\text{-C}_4$), SZ_2 dans lequel Z_2 représente hydroxyalkyle($\text{C}_1\text{-C}_4$), dihydroxyalkyle($\text{C}_1\text{-C}_4$), carboxyalkyle($\text{C}_1\text{-C}_4$), alkyle($\text{C}_1\text{-C}_4$).

X désigne oxygène ou le groupement NR_{19} ;

Y désigne oxygène ou le groupement NR_{20} ,

R_{19} et R_{20} , indépendamment l'un de l'autre, désignent hydrogène, halogène, alkyle inférieur en $\text{C}_1\text{-C}_4$, méthylsulfonyle ou phénylsulfonyle;

d'autres composés préférés utilisés conformément à l'invention, répondent aux formules (V) et (VI) ci-après :



dans lesquelles :

$R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R_{16}, R_{17}$ et R_{18} ont les significations indiquées ci-dessus pour les composés de formules (II), (II') et (III);

X et Y ayant les mêmes significations que celles indiquées ci-dessus.

Les composés particulièrement préférés sont choisis parmi ceux dans lesquels $R'_1, R'_2, R'_3, R'_4, R_{16}, R_{17}, R_{18}$ désignent hydrogène, alkyle en C_1-C_4 , alcoxy en C_1-C_4 , halogène, acyl(C_2-C_6)amino ou SO_3H .

Les composés particulièrement préférés utilisables conformément à l'invention, sont en particulier ;

- la 1,4-benzoquinone
- la 2-méthoxy 1,4-benzoquinone
- la 2-méthyl 1,4-benzoquinone
- la 2,6-diméthyl 1,4-benzoquinone
- la 2,3,5-trichloro 6-méthyl 1,4-benzoquinone
- la 2-acétylamino 1,4-benzoquinone
- la 2-acétylamino 3,5-diméthyl 1,4-benzoquinone
- la 2,6-diméthyl 5-acétylamino 1,4-benzoquinone
- la 2-chloro 1,4-benzoquinone
- la tétrachloro 1,2-benzoquinone
- la 2,3-diméthoxy 1,4-benzoquinone
- la 2- β -carboxyéthoxy 1,4-benzoquinone
- la 2-méthoxyméthyl 1,4-benzoquinone
- la 2- β -hydroxyéthyl 1,4-benzoquinone
- la 2- β -hydroxyéthylthio 1,4-benzoquinone
- la 2,5-bis- β -hydroxyéthylthio 1,4-benzoquinone
- la 2- β, γ -dihydroxypropylthio 1,4-benzoquinone
- la 2- β -carboxyéthylthio 1,4-benzoquinone
- la 2-carboxyméthyl 1,4-benzoquinone
- la 2- β -hydroxyéthylthio 6-méthyl 1,4-benzoquinone
- la 2-méthoxycarbonyl 3-méthoxy 1,4-benzoquinone
- la 2-méthoxycarbonyl 1,4-benzoquinone
- la 2-méthylthio 1,4-benzoquinone
- la 2-diméthylamino 1,4-benzoquinone
- la 2-acétylamino 5-méthoxy 1,4-benzoquinone
- la 2-(β -hydroxyéthylthio)méthyl 1,4-benzoquinone
- la 2-(méthylthio)méthyl 1,4-benzoquinone
- la 4,5-diméthoxy 1,2-benzoquinone
- la 4-méthyl 5-chloro 1,2-benzoquinone
- la 4,5-diméthyl 1,2-benzoquinone
- la 2,3-diméthyl 1,4-benzoquinone
- la 2- β -hydroxyéthoxy 1,4-benzoquinone
- la N-méthyl sulfonyl 1,4-benzoquinone monoimine
- la N-phényl sulfonyl 1,4-benzoquinone monoimine
- la 1,4-naphtoquinone
- la 1,2-naphtoquinone
- l'acide 1,2-naphtoquinone 4-sulfonique
- la 2,3-dichloro 1,4-naphtoquinone.
- la N-2,6-trichloro 1,4-benzoquinoneimine.

Les associations particulièrement préférées, conformément à l'invention, sont choisies parmi l'association du 5,6-dihydroxyindole avec la 1,4-benzoquinone, la 2-méthyl 1,4-benzoquinone, la 2,6-diméthyl 1,4-benzoquinone, la 2-méthoxy 1,4-benzoquinone, la 2-chloro 1,4-benzoquinone, la 2,3,5-trichloro 6-méthyl 1,4-benzoquinone, la 2-acétylamino 1,4-benzoquinone, la 2-acétylamino 3-méthoxy 1,4-benzoquinone, la 2,6-diméthyl 5-acétylamino 1,4-benzoquinone, la 2,3-diméthoxy 1,4-benzoquinone, la 2-méthoxyméthyl 1,4-benzoquinone, la 2- β -hydroxyéthyl 1,4-benzoquinone, la 2- β , γ -dihydroxypropylthio 1,4-benzoquinone, la 2- β -carboxyéthylthio 1,4-benzoquinone, la 2-carboxyméthyl 1,4-benzoquinone, la 1,4-naphtoquinone, la N-2,6-trichloro 1,4-benzoquinonimine, la 1,2-naphtoquinone, l'acide 1,2-naphtoquinone 4-sulfonique.

Dans les conditions habituelles d'une teinture, c'est-à-dire pour des temps de pose de 2 à 30 minutes et une température habituellement supportée par les modèles, par exemple entre 25° et 40° C, la concentration du mono- ou du dihydroxyindole utilisé dans la composition (A) est de préférence comprise entre 0,01 et 0,3 mole/litre.

La concentration en dérivé quinonique est telle qu'elle permet l'oxydation du mono- ou dihydroxy indole dans les conditions habituelles utilisées par le coiffeur lors d'une teinture et elle est de préférence comprise entre 0,005 et 1 mole/litre dans la composition (B).

Le pH de la composition (A) est de préférence compris entre 2 et 10.

Le pH de la composition (E) est de préférence compris entre 2 et 10.

La composition (E) est cependant utilisée de préférence à un pH acide.

Les compositions (A) et (E) peuvent être conditionnées sous des formes habituellement utilisées, notamment dans la teinture des cheveux, en particulier sous forme de lotion plus ou moins épaissie, de gel, d'émulsion éventuellement conditionnée(s) en aérosol.

Le milieu approprié pour la teinture est généralement un milieu aqueux qui peut être constitué par l'eau ou un mélange d'eau et d'un solvant qui, lorsque la composition est appliquée sur les cheveux, doit être cosmétiquement acceptable.

De tels solvants sont choisis plus particulièrement parmi les solvants organiques, tels que les alcools inférieurs en C₁-C₆ comme l'alcool éthylique, l'alcool propylique ou isopropylique, l'alcool tertibutylique, l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, les éthers nonométhylque, monoéthylque ou monobutylique de l'éthylèneglycol, l'acétate du monoéthyléther de l'éthylèneglycol, les monométhyléthers du propylèneglycol et du dipropylène glycol, le lactate de méthyle.

Les solvants particulièrement préférés sont l'alcool éthylique et le propylèneglycol.

Les solvants, lorsqu'ils sont utilisés, le sont plus particulièrement dans des concentrations comprises entre 10 et 50% pour les alcools inférieurs et pour les concentrations élevées en mono- ou dihydroxyindole.

Les compositions (A) et (B) conformes à l'invention peuvent également être stockées en milieu solvant anhydre. Les solvants sont choisis parmi les solvants définis ci-dessus. On appelle milieu anhydre un milieu contenant moins de 1% d'eau.

Les compositions conformes à l'invention, lorsqu'elles sont utilisées pour la teinture des cheveux, peuvent également contenir tous autres adjuvants habituellement utilisés en cosmétique et plus particulièrement des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, des agents épaississants, des parfums, des agents séquestrants, des agents filmogènes, des agents de traitement, des agents dispersants, des agents de conditionnement, des agents conservateurs, des agents opacifiants, des agents de gonflement des fibres kératiniques.

Les compositions (A) et/ou (B) utilisables dans le procédé conforme à l'invention, peuvent contenir d'autres colorants habituellement utilisés pour la teinture des fibres kératiniques et en particulier des colorants directs, tels que les dérivés nitrés benzéniques, les colorants d'oxydation de type para ou ortho et des coupleurs ou des colorants d'oxydation dits "rapides", c'est-à-dire des molécules à structure benzénique, précurseurs de colorants susceptibles de générer les composés colorés par simple oxydation à l'air pendant le temps de pose sur la chevelure qui est généralement inférieur à 1 heure et en l'absence de tout autre agent oxydant.

Ces compositions peuvent également contenir des colorants quinoniques de la famille des benzoquinones, des benzoquinones imines ou diimines, des naphtoquinones, des naphtoquinone-imines ou naphtoquinone-diimines, qui ne répondent pas aux conditions de potentiel définies ci-dessus. Ces colorants sont, dans ce cas, utilisés pour apporter leur propre nuance à la teinture.

En vue de la mise en oeuvre du procédé conforme à l'invention, on peut conditionner les différentes compositions dans un dispositif à plusieurs compartiments encore appelé "kit" ou nécessaire de teinture comportant tous les composants destinés à être appliqués pour une même teinture sur les fibres kératiniques et en particulier les cheveux, en applications successives avec ou sans prémélange.

De tels dispositifs peuvent comporter plus particulièrement un premier compartiment contenant la composition (A) et un second compartiment comportant la composition (B). Une autre variante peut

également consister à stocker la composition (A) ou la composition (B) dans un milieu solvant anhydre et à prévoir un troisième compartiment contenant un milieu aqueux approprié pour la teinture et cosmétiquement acceptable si les compositions sont destinées à être appliquées sur les cheveux. Dans ce cas, on mélange tout juste avant l'emploi le contenu du troisième compartiment dans l'un ou l'autre ou les deux

compartiments contenant les compositions anhydres (A) et (B).

Le procédé conforme à l'invention est mis en oeuvre de préférence en appliquant, dans un premier temps, la composition (A) et dans un second temps, la composition (B). Il peut être utilisé, notamment, pour teindre les cheveux humains, naturels ou déjà teints, permanents ou non, ou défrisés, les cheveux fortement ou légèrement décolorés et éventuellement permanents.

Dans ce cas, on applique la composition (A) à une température qui peut être supportée par la tête, c'est-à-dire comprise entre 25 et 40 °C, pendant 2 à 30 minutes et on fait suivre avec ou sans rinçage intermédiaire cette application par l'application de la composition (B) contenant le dérivé quinonique qui est maintenu au contact des cheveux pendant 5 à 30 minutes, la température de teinture est également comprise entre 25 et 40 °C.

Le procédé conforme à l'invention peut également être mis en oeuvre, en vue de nuancer ou rafraîchir une teinture qui aurait été effectuée à l'aide de mono- ou dihydroxyindole, en appliquant la composition (B) plusieurs heures ou jours après la teinture à l'aide des mono- ou dihydroxyindoles.

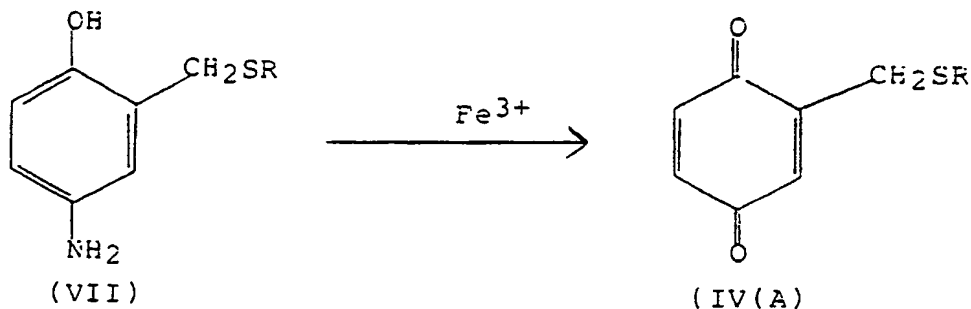
Il est également possible d'utiliser ce procédé pour la teinture des fourrures ou de la laine dans les conditions habituelles industrielles de température, de temps de contact et de concentration.

Les composés nouveaux de formule (IV) utilisables conformément à l'invention, peuvent être préparés suivant les procédés suivants :

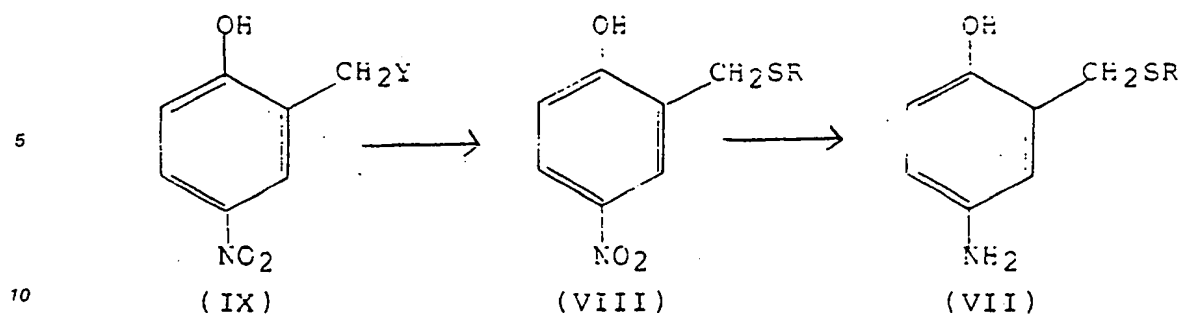
A/ Lorsque (A) désigne le groupement CH_2SR et R_2 , hydrogène (formule IV(A)).

Ces composés IV(A) sont préparés à partir des para aminophénols correspondants par oxydation avec le chlorure ferrique ou le sulfate ferrique, suivant le schéma réactionnel I suivant.

SCHEMA REACTIONNEL I



Les composés de formule (VII) sont préparés en deux étapes à partir du nitrophénol substitué de formule (IX), dans laquelle Y désigne un atome d'halogène, selon le schéma réactionnel ci-dessous :



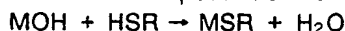
Le composé de formule (VII) est obtenu par réduction du composé de formule (VIII) où R a les significations ci-dessus définies. Parmi les méthodes de réduction classiques, on peut citer la réduction par l'hydrosulfite de sodium en milieu alcalin à une température inférieure à 80°C, ou bien une réduction catalytique en milieu hydroalcoolique, sous pression d'hydrogène, en présence d'un catalyseur tel que le Palladium sur charbon ou le Nickel.

Le composé de formule (VIII) peut être préparé par action d'un thiolate de formule :



dans laquelle M représente un métal alcalin ou alcalino-terreux et R a les significations ci-dessus définies sur le composé de formule (IX).

Le thiolate peut être avantageusement préparé in situ selon le schéma réactionnel :



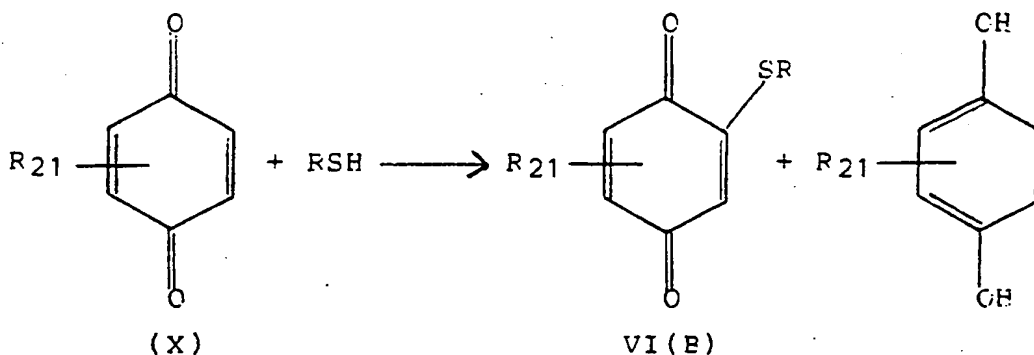
le composé HSR pouvant également servir de solvant.

Parmi les solvants que l'on peut utiliser pour la préparation des composés de formule (VIII), on peut citer, outre le composé HSR, le dioxane, le N,N-diméthyl formamide, la N-méthylpyrrolidone, utilisés seuls ou en mélange. Généralement, la température de la réaction est inférieure à 100°C.

B/ Lorsque (A) désigne le groupement SR, R ayant les significations indiquées ci-dessus et R₂₁ étant hydrogène ou alkyle (pour les composés de formule (IV) (composé IV(B)).

Ces composés IV(B) sont préparés à partir des composés benzoquinoniques de formule (X) en faisant réagir dans un solvant alcool/eau ou dans l'éthanol, deux moles du dérivé quinonique avec une mole de thiol (RSH) selon le schéma réactionnel II.

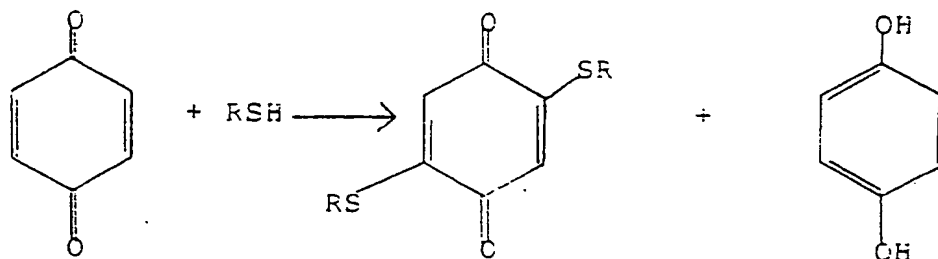
SCHEMA REACTIONNEL II



C/ Lorsque (A) et R₂₁ désignent simultanément SR, R ayant la signification indiquée pour les composés (IV) (composé IV(C)).

Ces composés sont préparés en faisant réagir 4 moles de p-benzoquinone avec 3 moles de dérivé de formule RSH dans l'éthanol/eau ou l'éthanol absolu, selon le schéma réactionnel III.

SCHEMA REACTIONNEL III



IV (C)

Les exemples suivants sont destinés à illustrer la préparation des composés de formule (IV).

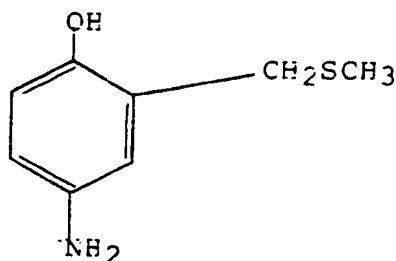
EXEMPLE DE PREPARATION 1

Préparation de la 2-(méthylthio)méthyl 1,4-benzoquinone

(Formule IV(A), R = CH₃):

1ère étape :

Préparation du 4-amino 2-[(méthylthio)méthyl]phénol.



A une solution de 16 g de soude (NaOH) en pastilles dans 135 ml d'eau, on ajoute 0,085 mole (17 g) de 4-nitro 2-[(méthylthio)méthyl]phénol, puis par portions de façon à maintenir la température entre 70 °C et 75 °C, 55 g d'hydrosulfite de sodium. L'agitation est maintenue 30 minutes à 75 °C après la fin de l'addition. Le produit attendu est obtenu, par neutralisation du milieu réactionnel par l'acide acétique, après refroidissement. Après essorage, puis lavage à l'eau et séchage, il est recristallisé de l'éthanol à 96 °. Il fond à 166 °C.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

| Analyse pour $C_8H_{11}NOS$ | | | | | |
|-----------------------------|-------|------|------|------|-------|
| | C | H | N | O | S |
| Calculé | 56,79 | 6,55 | 8,28 | 9,45 | 18,91 |
| Trouvé | 56,69 | 6,49 | 8,25 | 9,56 | 18,76 |

2ème étape :

On dissout le 4-amino 2-[(méthylthio)méthyl]phénol (8,45 g, 0,05 mole) dans un mélange acétate d'éthyle (200 ml), eau (200 ml) et acide chlorhydrique concentré (6 ml). On y ajoute une solution de chlorure ferrique (16,25 g dans 125 ml d'eau, 0,1 mole). Au bout d'un quart d'heure, la solution violet noir est extraite 4 fois avec de l'acétate d'éthyle. Les phases organiques sont séchées sur sulfate de sodium et concentrées au quart. La phase organique est traitée au noir végétal, filtrée et le solvant évaporé. On obtient une huile orangée brun qui cristallise dans l'éther diisopropylique. On obtient une poudre orange :

Poids : 3 g
Rendement : 36%
Pf : 43 °C

| Analyse pour $C_8H_8O_2S$ | | | | |
|---------------------------|-------|------|-------|-------|
| | C | H | O | S |
| Calculé | 57,12 | 4,79 | 19,02 | 19,06 |
| Trouvé | 57,23 | 4,78 | 19,20 | 19,16 |

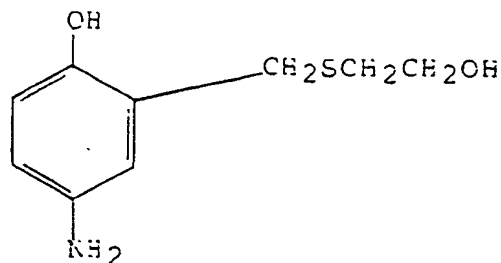
EXEMPLE DE PREPARATION 2

Préparation de la 2-(β -hydroxyéthylthio)méthyl 1,4-benzoquinone

(Formule IV(A): $R = CH_2CH_2OH$):

1ère étape :

Préparation du 4-amino 2-[(β -hydroxyéthylthio)méthyl]phénol.



A une solution de 16 g de soude (NaOH) en pastilles dans 135 ml d'eau, on ajoute 0,085 mole (19,5 g) de 4-nitro 2-[(β -hydroxyéthylthio)méthyl]phénol, puis par portions, de façon à maintenir la température entre 70 °C et 75 °C, 55 g d'hydrosulfite de sodium. L'agitation est maintenue 20 minutes à 75 °C après la fin de l'addition. Le produit attendu est précipité, par neutralisation du milieu réactionnel par l'acide acétique, après refroidissement. Après essorage, puis lavage à l'eau et séchage, le produit obtenu est recristallisé de l'acétonitrile. Il fond à 121 °C.

L'analyse du produit obtenu donne les résultats suivants :

| Analyse pour $C_9H_{13}NO_2S$ | | | | | |
|-------------------------------|-------|------|------|-------|-------|
| | C | H | N | O | S |
| Calculé | 54,24 | 6,58 | 7,03 | 16,06 | 16,09 |
| Trouvé | 54,02 | 6,62 | 7,00 | 16,17 | 15,92 |

2ème étape :

On ajoute une solution de chlorure ferrique (0,65 g dans 50 ml d'eau) à une solution de 4-amino 2-[(β -hydroxyéthylthio)méthyl]phénol (0,4 g, 2 mmoles). On extrait aussitôt au dichlorométhane, sèche la phase organique et concentre. L'huile brune obtenue cristallise. Après recristallisation dans un mélange éther diisopropylique/hexane, on obtient des cristaux oranges :

Poids : 0,2 g

Rendement : 50%

Pf : 57 °C

| Analyse pour $C_9H_{10}O_3S$ | | | | |
|------------------------------|-------|------|-------|-------|
| | C | H | O | S |
| Calculé | 54,53 | 5,08 | 24,21 | 16,17 |
| Trouvé | 54,31 | 5,07 | 23,94 | 16,56 |

EXEMPLE DE PREPARATION 3

Préparation de la 2- β -hydroxyéthylthio 1,4-benzoquinone.

(Formule IV(B): R = CH_2CH_2OH , R₂₁ = H):

A une suspension de p-benzoquinone (80 g, 0,736 moles) dans l'éthanol absolu (500 ml), sous agitation

et sous barbotage d'azote, on ajoute en une seule fois le 2-mercapto éthanol (25,9 ml, 0,368 mole). La température augmente de 22 °C à 45 °C en 30 secondes et le milieu devient homogène rouge brun. Au bout de quinze minutes, un précipité apparaît. On laisse sous agitation pendant 2 heures et filtre sur fritté n° 4. Le précipité orangé rouge est lavé par 3x50 ml d'éthanol froid et séché. On obtient des cristaux

5 orangés :

Poids : 53 g

Rendement : 78%

Pf : 108-109 °C

10

| Analyse pour C ₈ H ₈ O ₃ S | | | | |
|---|-------|------|-------|-------|
| | C | H | O | S |
| Calculé | 52,16 | 4,38 | 26,06 | 17,41 |
| Trouvé | 52,03 | 4,34 | 26,28 | 17,25 |

15

20

EXEMPLE DE PREPARATION 4

25 Préparation de la 2-hydroxyéthylthio 6-méthyl 1,4 benzoquinone.

25

(Formule IV(B):R = CH₂CH₂OH, R₂₁ = 6-CH₃):

30

Sous azote et sous agitation, on mélange dans l'éthanol absolu (70 ml) de la méthyl-p-benzoquinone (12,2 g, 0,1 mole) et du 2-mercapto éthanol (3,9 g, 0,05 mole). La température s'élève jusqu'à 50 °C. On refroidit par un bain d'eau glacée et laisse sous agitation pendant 2 heures à température ambiante. La solution est concentrée sous vide et l'huile obtenue est chromatographiée sur Silice 60 (éluant : dichlorométhane). Une première fraction (3 g) est un mélange 50/50 par RMN du ¹H et ¹³C de deux produits: la 2-hydroxyéthylthio 5-méthyl 1,4-benzoquinone et la 2-hydroxyéthylthio 6-méthyl 1,4-benzoquinone. Une

35

deuxième fraction donne le produit attendu :

Poudre orangée

Poids : 0,5 g

Pf : 82 °C

40

| Analyse pour C ₉ H ₁₀ O ₃ S | | | | |
|--|-------|------|-------|-------|
| | C | H | O | S |
| Calculé | 54,53 | 5,08 | 24,21 | 16,17 |
| Trouvé | 54,33 | 4,94 | 24,38 | 16,05 |

45

50

EXEMPLE DE PREPARATION 5

55 Préparation de la 2,5-bis-β-hydroxyéthylthio 1,4-benzoquinone.

55

(Formule IV(C):R = CH₂CH₂OH):

On ajoute en une fois du mercapto-2 éthanol (3,5 ml, 0,05 mole) à une solution éthanolique de p-benzoquinone (10,81 g, 0,1 mole) et laisse sous agitation pendant une 1/2 heure. On ajoute à nouveau du 2-mercapto éthanol (1,75 ml, 0,025 mole) et laisse sous agitation pendant 2 heures. On filtre et lave le précipité à l'éthanol absolu. On obtient des cristaux rouges foncés du dérivé attendu :

Poids : 6,7 g
Rendement : 34%
Pf : 120-122 ° C

| Analyse pour $C_{10}H_{12}O_4S_2$ | | | | |
|-----------------------------------|-------|------|-------|-------|
| | C | H | O | S |
| Calculé | 46,14 | 4,65 | 24,58 | 24,63 |
| Trouvé | 46,11 | 4,69 | 24,68 | 24,29 |

Les exemples suivants sont destinés à illustrer le procédé de teinture conforme à l'invention, sans présenter un caractère limitatif.

EXEMPLE 1

On imprègne une mèche de 1 g de cheveux naturels à 90% de blancs, par 5 ml d'une solution de 5,6-dihydroxyindole à 2,5% en milieu hydroéthanolique 90/10 pendant 15 minutes. On rince la mèche à l'eau courante et on l'essore. On imprègne à nouveau cette mèche par 5 ml d'une solution à 2% de 1,4-benzoquinone en milieu hydroéthanolique 50/50 pendant 8 minutes. On rince la mèche à l'eau courante et on fait un shampoing avec une solution aqueuse de laurylsulfate de sodium à 5%. On obtient une mèche dont la couleur est noire intense avec de légers reflets bleutés.

Le potentiel d'oxydoréduction du 5,6-dihydroxyindole, déterminé en milieu phosphate à pH 7, sur électrode de carbone vitreux par voltamétrie est $E_i = 90$ mV.

Le potentiel d'oxydoréduction de la 1,4-benzoquinone, déterminé en milieu phosphate à pH 7 par polarographie, sur électrode de mercure par rapport à l'électrode au Calomel est $E_q = 10$ mV. $\Delta E = 80$ mV.

EXEMPLE 2

On imprègne, dans un premier temps, une mèche de 1 g de cheveux naturels gris (90% de blancs), par 5 ml d'une solution de 4-hydroxy 5-méthoxy indole à 2,5% en solution hydroéthanolique 50/50 pendant 15 minutes, à température ambiante. On rince la mèche à l'eau courante et on l'essore. On imprègne, dans un deuxième temps, cette même mèche, par 5 ml d'une solution de 1,4-benzoquinone à 2% en milieu hydroéthanolique 50/50, pendant 8 minutes. On lave à l'eau courante et on termine par un shampoing au laurylsulfate de sodium à 5%. On obtient une mèche intensément colorée dont la nuance est violette.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :

$E_i = 110$ mV $E_q = 10$ mV $\Delta E = 100$ mV

EXEMPLE 3

On prend une mèche de 1 g de cheveux naturels gris (à 90% de blancs) et on l'imprègne pendant 15 minutes par une solution hydroéthanolique 60/40 de 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole à 2,5%. On lave la mèche à l'eau courante puis on l'essore. On applique à nouveau 5 ml d'une solution de 1,4-benzoquinone à 2% en milieu hydroalcoolique 50/50, pendant 9 minutes. On lave la mèche à l'eau courante puis on effectue un shampoing avec du laurylsulfate de sodium à 5%. On obtient une mèche dont la couleur est noir-corbeau.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction, déterminées comme dans l'exemple 1 sont les suivantes :
 $E_i = 45 \text{ mV}$ $E_q = 10 \text{ mV}$ $\Delta E = 35 \text{ mV}$

5

EXEMPLE 4

On prépare une solution de 6-hydroxy 7-méthoxy indole à 2,5% en milieu hydroalcoolique 80/20. On applique 5 ml de cette solution sur une mèche de 1 g de cheveux naturels (gris à 90% de blancs), pendant 15 minutes. On rince la mèche à l'eau courante, puis on l'essore. On imprègne à nouveau cette mèche pendant 10 minutes, par 5 ml d'une solution hydroalcoolique 50/50 de 1,4-benzoquinone à 2%. On rince la mèche à l'eau et on termine par un shampoing au laurylsulfate de sodium à 5%. On obtient une mèche de couleur châtain.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont les suivantes :
 $E_i = 160 \text{ mV}$ $E_q = 10 \text{ mV}$ $\Delta E = 150 \text{ mV}$

20

EXEMPLE 5

On prépare une solution à 2,5% de 5-méthoxy 6-hydroxyindole dans une solution hydroalcoolique 70/30. On laisse poser cette solution sur une mèche de cheveux gris à 90% de cheveux blancs pendant 15 minutes, à température ambiante. On rince, essore, puis révèle la coloration par une solution hydroalcoolique 50/50 à 2% de 1,4-benzoquinone. Le temps de pose est de 8 minutes et après rinçage, shampoing, rinçage et séchage, on obtient une couleur noire.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :
 $E_i = 180 \text{ mV}$ $E_q = 10 \text{ mV}$ $\Delta E = 170 \text{ mV}$

30

EXEMPLE 6

On prétraite une mèche de cheveux gris naturels, à 90% de cheveux blancs, pendant 15 minutes, par une solution hydroalcoolique 60/40 contenant 2,5% de 5-hydroxy 6-méthoxyindole. Le temps de pose est de 15 minutes et après rinçage et essorage, on révèle par une solution hydroalcoolique 50/50, à 2% de 1,4-benzoquinone. Le temps de pose est de 8 minutes et après rinçage, shampoing, rinçage à nouveau et séchage, on obtient une couleur châtain clair.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :
 $E_i = 230 \text{ mV}$ $E_q = 10 \text{ mV}$ $\Delta E = 220 \text{ mV}$

40

EXEMPLE 7

On applique sur une mèche de cheveux gris naturels, à 90% de cheveux blancs, une solution hydroalcoolique 80/20, de 2,5% de 7-hydroxyindole. On laisse poser 15 minutes, rince, essore et applique une solution hydroalcoolique 50/50 contenant 2% de 1,4-benzoquinone. On laisse poser 15 minutes, lave, essore, sèche et on obtient une couleur violet foncé très intense.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :
 $E_i = 285 \text{ mV}$ $E_q = 10 \text{ mV}$ $\Delta E = 275 \text{ mV}$

55

EXEMPLE 8

On traite une mèche de cheveux gris par une solution hydroalcoolique 80/20 contenant 2,5% de 6-hydroxyindole. Après un temps de pose de 15 minutes, on rince la mèche, l'essore et applique une composition à base d'eau/alcool 50/50 et 2% de 1,4-benzoquinone. On laisse poser 9 minutes, après quoi,

on lave au shampoing, rince, sèche et obtient une couleur châtain doré.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :

$$E_i = 320 \text{ mV } E_q = 10 \text{ mV } \Delta E = 310 \text{ mV}$$

5

EXEMPLE 9

On traite une mèche de cheveux naturellement gris à 90% de cheveux blancs par une solution hydroalcoolique 60/40 de 1% de (5 ou 6)-acétoxy (6 ou 5)-hydroxyindole. On laisse poser pendant 15 minutes, après quoi, on rince, essore et applique une solution hydroalcoolique 50/50 de 2% de 1,4-benzoquinone. On laisse poser 8 minutes, puis lave, rince, essore et on obtient une couleur châtain doré.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :

$$E_i = 110 \text{ mV OU } 270 \text{ mV } E_q = 10 \text{ mV}$$

$$\Delta E = 100 \text{ mV ou } 260 \text{ mV}$$

EXEMPLE 10

20

Après avoir prétraité, pendant 15 minutes, une mèche de cheveux gris à 90% de cheveux blancs par une solution hydroalcoolique 60/40 de 2,5% de 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole, on rince, essore et applique, pendant 8 minutes, une solution hydroalcoolique 50/50 de 2% de 1,4-benzoquinone. On opère comme précédemment et obtient une couleur acajou.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :

$$E_i = 30 \text{ mV } E_q = 10 \text{ mV } \Delta E = 20 \text{ mV}$$

EXEMPLE 11

30

Le procédé d'application est identique à celui de l'exemple 10, mais le colorant indolique est cette fois le 4-hydroxy 5-éthoxyindole. On obtient une couleur violet intense.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :

$$E_i = 110 \text{ mV } E_q = 10 \text{ mV } \Delta E = 100 \text{ mV}$$

EXEMPLE 12

40

En opérant comme dans l'exemple 10, avec le 1-méthyl 5,6-dihydroxyindole, on obtient une coloration noir corbeau intense.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :

$$E_i = 105 \text{ mV } E_q = 10 \text{ mV } \Delta E = 95 \text{ mV}$$

45

EXEMPLE 13

En partant d'une solution hydroalcoolique 50/50 à 2% de 2,3-diméthyl 4-hydroxy 7-méthoxy indole et en opérant avec la même composition révélatrice qu'à l'exemple 10 et suivant le même mode opératoire, on obtient une couleur acajou.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :

$$E_i = 20 \text{ mV } E_q = 10 \text{ mV } \Delta E = 10 \text{ mV}$$

55

EXEMPLE 14

Le procédé est le même que celui décrit à l'exemple 10 et les compositions identiques, hormis le fait que le colorant utilisé est le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole. On obtient ainsi, après révélation, une couleur châtain très foncé.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :

$$E_i = 45 \text{ mV } E_q = 10 \text{ mV } \Delta E = 35 \text{ mV}$$

EXEMPLE 15

10

On traite une mèche de cheveux naturellement gris par une solution hydroalcoolique 80/20 contenant 2,5% de 5,6-dihydroxyindole. Après un temps de pose de 15 minutes, rinçage et essorage, on révèle la couleur par la 2-méthyl 1,4-benzoquinone (toluquinone) dissoute à raison de 2% dans une solution hydroalcoolique 50/50. Après avoir rincé, lavé, rincé à nouveau et séché, on obtient une couleur noir intense

15 avec des reflets bleutés.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :

$$E_i = 90 \text{ mV } E_q = -45 \text{ mV } \Delta E = 135 \text{ mV}$$

20

EXEMPLE 16

Suivant le même procédé qu'à l'exemple 15 et remplaçant la toluquinone par la 2,6-diméthyl 1,4-benzoquinone, on obtient une couleur châtain moyen avec des reflets violacés.

25 Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :

$$E_i = 90 \text{ mV } E_q = -70 \text{ mV } \Delta E = 160 \text{ mV}$$

EXEMPLE 17

30

Si dans l'exemple 16, on remplace la toluquinone par la même quantité de 2-méthoxy 1,4-benzoquinone, on obtient une couleur noir intense.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :

35
$$E_i = 90 \text{ mV } E_q = -40 \text{ mV } \Delta E = 130 \text{ mV}$$

EXEMPLE 18

40

On traite une mèche de cheveux gris naturels à 90% de blancs par une solution hydroéthanolique 50/50 contenant 2,5% de 5,6-dihydroxyindole. Après 15 minutes de temps de pose, on rince la mèche, l'essore et applique une composition hydroéthanolique 50/50 contenant 2% de tétrachloro-1,2 benzoquinone. On laisse poser 10 minutes, on rince, on lave au shampooing, on rince à nouveau et on sèche. On

45 obtient une couleur gris foncé.

$$E_i = 90 \text{ mV } E_q = -80 \text{ mV } \Delta E = 170 \text{ mV}$$

EXEMPLE 19

50

La composition de prétraitement est la même que dans l'exemple 16 et celle de révélation est à base de 2,6-diméthyl 5-acétylamino 1,4-benzoquinone. On obtient une couleur châtain gris clair.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :

55
$$E_i = 90 \text{ mV } E_q = -65 \text{ mV } \Delta E = 155 \text{ mV}$$

EXEMPLE 20

Le prétraitement est le même que dans l'exemple 16. On le fait suivre d'une révélation par une solution hydroalcoolique 50/50 à 2% de 1,4-naphtoquinone. On laisse poser 8 minutes, rince, lave, rince à nouveau et sèche. On observe une couleur châtain clair.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :
 $E_i = 90 \text{ mV}$ $E_q = -185 \text{ mV}$ $\Delta E = 275 \text{ mV}$

EXEMPLE 21

On opère comme dans l'exemple 16, la révélation étant effectuée à l'aide de la N-2,6-trichloro 1,4-benzoquinone-imine. La couleur obtenue est châtain foncé.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :
 $E_i = 90 \text{ mV}$ $\Delta E = 90 \text{ mV}$ $E_q \geq 180 \text{ mV}$

EXEMPLE 22

On prétraite tout d'abord à l'aide d'une solution hydroalcoolique 50/50 contenant 2% de 1,4-benzoquinone. Après un temps de pose de 15 minutes, on rince, essore et révèle par une solution hydroalcoolique 80/20 contenant 2,5% de 5,6-dihydroxyindole à pH 3. On laisse poser pendant 15 minutes, rince, lave au shampooing, rince à nouveau et sèche. On obtient une couleur châtain doré sur cheveux initialement gris à 90% de cheveux blancs.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :
 $E_i = 90 \text{ mV}$ $E_q = 10 \text{ mV}$ $\Delta E = 80 \text{ mV}$

EXEMPLE 23

| Composition (A) | |
|--|-------------|
| - 5,6-dihydroxyindole | 2,5 g |
| - Alcool éthylique | 10,0 g |
| - Hydroxypropylguar vendu sous la dénomination de JAGUAR HP 60 par la Société MEYHALL | 1,0 g |
| - Alkyléther de glycoside vendu à la concentration de 60% MA sous la dénomination de TRITON CG 110 par la Société SEPPIC | 5,0 g |
| - Conservateurs | 0,15 g |
| - pH spontané = 6,7 | |
| - Eau | qsp 100,0 g |

Composition (B)

| | |
|---|-------------|
| - 1,2-naphtoquinone | 0,4 g |
| - Monométhyléther de propylèneglycol | 20,0 g |
| - Lauryléther sulfate de sodium à 2 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination de SACTIPON 8533 par la Société LEVER | 6,0 g MA |
| - Nonylphénol à 9 moles d'oxyde d'éthylène vendu sous la dénomination de SINNOPAL NP 9 par la Société HENKEL | 3,0 g |
| - pH spontané = 3,7 | |
| - Eau | qsp 100,0 g |

Des cheveux gris à 90% de blancs sont traités pendant 15 minutes avec la composition (A).

Après rinçage, on applique pendant 10 minutes la composition (B).

On rince à nouveau et on sèche. On obtient alors des cheveux teints en gris foncé à reflets bleus.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :

$$E_i = 90 \text{ mV } E_q = -55 \text{ mV } \Delta E = 145 \text{ mV}$$

EXEMPLE 24

La composition (A) est identique à celle de l'exemple 23.

Composition (B1)

| | |
|-----------------------------------|-------------|
| - 1,2-naphtoquinone | 0,05 g |
| - Monobutyléther d'éthylèneglycol | 30,0 g |
| - pH spontané = 3,5 | |
| - Eau | qsp 100,0 g |

On applique la composition (A) 15 minutes sur des cheveux gris à 90% de blancs.

On rince puis on applique la composition (B1) pendant 10 minutes.

Après rinçage et séchage, les cheveux sont colorés dans une nuance bleu d'intensité moyenne.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :

$$E_i = 90 \text{ mV } E_q = -55 \text{ mV } \Delta E = 145 \text{ mV}$$

EXEMPLE 25

La composition (A) est identique à celle de l'exemple 23.

Composition (B2)

| | |
|--|-------------|
| - Sel de potassium de l'acide 1,2-naphtoquinone 4-sulfonique | 0,9 g |
| - Alcool éthylique | 10,0 g |
| - pH spontané = 3,4 | |
| - Eau | qsp 100,0 g |

La composition (A) est appliquée 15 minutes sur des cheveux gris à 90% de blancs.

Après rinçage, les cheveux sont traités pendant 10 minutes avec la composition (B2).

On rince à nouveau les cheveux et on les sèche.

On obtient alors des cheveux teints en gris naturel très foncé.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :
 $E_i = 90 \text{ mV}$ $E_q = -20 \text{ mV}$ $\Delta E = 110 \text{ mV}$

5

EXEMPLE 26

La composition et le mode de prétraitement sont les mêmes que dans l'exemple 16. On les fait suivre d'une révélation par une solution hydroalcoolique 50/50 à 2% de 2-chloro 1,4-benzoquinone pendant 10 minutes. On rince, lave et sèche les cheveux.

La couleur obtenue est noir intense.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :
 $E_i = 90 \text{ mV}$ $E_q = 20 \text{ mV}$ $\Delta E = 70 \text{ mV}$

15

EXEMPLE 27

Suivant le même procédé qu'à l'exemple 15, mais en remplaçant la toluquinone par la 2- β -hydroxyéthylthio 1,4-benzoquinone, on obtient une coloration noire.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :
 $E_i = 90 \text{ mV}$ $E_q = 25 \text{ mV}$ $\Delta E = 65 \text{ mV}$

25

EXEMPLE 28

Suivant le même procédé qu'à l'exemple 15, mais en remplaçant la toluquinone par la 2,5-bis- β -hydroxyéthylthio 1,4-benzoquinone, on obtient une teinte châtain foncé.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :
 $E_i = 90 \text{ mV}$ $E_q = 30 \text{ mV}$ $\Delta E = 60 \text{ mV}$

35

EXEMPLE 29

Suivant le même procédé qu'à l'exemple 15, mais en remplaçant la toluquinone par la 2- β -carboxyéthylthio 1,4-benzoquinone, on obtient une teinte châtain foncé.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :
 $E_i = 90 \text{ mV}$ $E_q = 40 \text{ mV}$ $\Delta E = 50 \text{ mV}$

45

EXEMPLE 30

Suivant le même procédé qu'à l'exemple 15, mais en remplaçant la toluquinone par la 2-méthylthiométhyl 1,4-benzoquinone, on obtient une coloration noire.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :
 $E_i = 90 \text{ mV}$ $E_q = 45 \text{ mV}$ $\Delta E = 45 \text{ mV}$

50

EXEMPLE 31

Suivant le même procédé qu'à l'exemple 15, mais en remplaçant la toluquinone par la 2- β -hydroxyéthylthiométhyl 1,4-benzoquinone, on obtient une coloration châtain foncé.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :
 $E_i = 90 \text{ mV}$ $E_q = 55 \text{ mV}$ $\Delta E = 35 \text{ mV}$

EXEMPLE 32

Suivant le même procédé qu'à l'exemple 15, mais en remplaçant la toluquinone par la 2- β -carboxy-
 5 thoxy 1,4-benzoquinone, on obtient une coloration châtain foncé.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :

$$E_i = 90 \text{ mV } E_q = 15 \text{ mV } \Delta E = 105 \text{ mV}$$

10

EXEMPLE 33

On traite une mèche de cheveux gris à 90% de blancs par une solution hydroalcoolique 90/10 de 2,5%
 de 2,3-diméthyl 5-hydroxy 6-amino indole. On laisse en contact 15 minutes, rince, essore et applique une
 15 solution hydroalcoolique 50/50 contenant 2% de 1,2-naphtoquinone. Le temps de contact est de 15
 minutes, on lave, essore, sèche et on obtient une teinte gris foncé.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :

$$E_i = 45 \text{ mV } E_q = 55 \text{ mV } \Delta E = 100 \text{ mV}$$

20

EXEMPLE 34

On traite une mèche de cheveux gris à 90% de blancs par une solution hydroalcoolique 90/10 de 2,5%
 de 2,3-diméthyl 5-amino 6-hydroxy indole. On laisse en contact 15 minutes, rince, essore et applique une
 25 solution hydroalcoolique 50/50 contenant 2% de 1,4-benzoquinone. Le temps de contact est de 15 minutes,
 on lave, essore, sèche et on obtient une coloration châtain moyen.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :

$$E_i = 10 \text{ mV } E_q = 10 \text{ mV } \Delta E = 0$$

30

EXEMPLE 35

Suivant le même procédé qu'à l'exemple 2, mais en remplaçant la 1,4-benzoquinone par la 2- β -
 35 hydroxyéthylthio 6-méthyl 1,4-benzoquinone, on obtient une coloration violette.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :

$$E_i = 110 \text{ mV } E_q = -50 \text{ mV } \Delta E = 160 \text{ mV}$$

40

EXEMPLE 36

Suivant le même procédé qu'à l'exemple 2, mais en remplaçant la 1,4-benzoquinone par la 2-
 45 méthoxyméthyl 1,4-benzoquinone, on obtient une mèche colorée intensément en violet.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :

$$E_i = 110 \text{ mV } E_q = 25 \text{ mV } \Delta E = 85 \text{ mV}$$

50

EXEMPLE 37

Suivant le même procédé qu'à l'exemple 5, mais en remplaçant la 1,4-benzoquinone par la 2- β , γ -
 dihydroxypropylthio 1,4-benzoquinone, on obtient une coloration gris foncé.

55 Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :

$$E_i = 180 \text{ mV } E_q = 30 \text{ mV } \Delta E = 150 \text{ mV}$$

EXEMPLE 38

Suivant le même procédé qu'à l'exemple 15, mais en remplaçant la toluquinone par la 2- β -hydroxyé-
thoxy 1,4-benzoquinone, on obtient une coloration châtain foncé.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :
 $E_i = 90 \text{ mV}$ $E_q = -50 \text{ mV}$ $\Delta E = 140 \text{ mV}$

EXEMPLE 39

Suivant le même procédé qu'à l'exemple 15, mais en remplaçant la toluquinone par la N-méthyl-
sulfonyl 1,4-benzoquinone monoimine, on obtient une coloration châtain foncé.

Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :
 $E_i = 90 \text{ mV}$ $E_q = 65 \text{ mV}$ $\Delta E = 25 \text{ mV}$

EXEMPLE 40

Suivant le même procédé qu'à l'exemple 15, mais en remplaçant la toluquinone par la N-phényl-
sulfonyl 1,4-benzoquinone monoimine, on obtient une coloration châtain moyen.

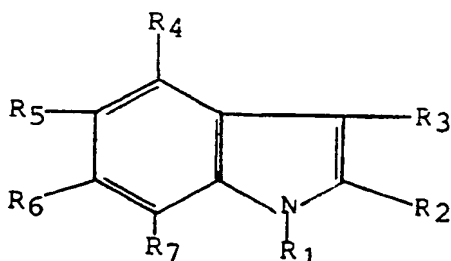
Les valeurs des potentiels d'oxydoréduction déterminées comme dans l'exemple 1 sont :
 $E_i = 90 \text{ mV}$ $E_q = 60 \text{ mV}$ $\Delta E = 30 \text{ mV}$

Revendications

1. Procédé de teinture des fibres kératiniques caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au
moins une composition A contenant dans un milieu approprié pour la teinture au moins un mono- ou
dihydroxyindole, l'application de la composition A étant précédée ou suivie par l'application d'une composi-
tion B contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un dérivé quinonique choisi parmi les
ortho- ou para-benzoquinones, les ortho- ou para-benzoquinones monoimines ou diimines, les 1,2- ou 1,4-
naphtoquinones, les ortho- ou para-benzoquinones sulfonimides, les α, ω -alkylène bis-1,4-benzoquinones ou
les 1,2- ou 1,4-naphtoquinones monoimines ou diimines, les mono- ou dihydroxyindoles et les dérivés
quinoniques étant choisis de façon à ce que la différence de potentiel d'oxydoréduction ΔE entre le
potentiel d'oxydoréduction E_i des mono- ou dihydroxyindoles déterminé à pH 7 en milieu phosphate sur
électrode de carbone vitreux par voltamétrie, et le potentiel d'oxydoréduction E_q du dérivé quinonique
déterminé à pH 7 en milieu phosphate par polarographie sur électrode de mercure par rapport à l'électrode
au calomel saturé soit telle que :

$$\Delta E = E_i - E_q \leq 320 \text{ mV.}$$

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les mono- ou dihydroxyindoles sont
choisis parmi les composés répondant à la formule :



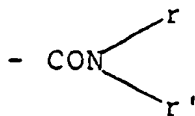
(I)

dans laquelle :

R_1 désigne hydrogène ou un groupement alkyle en C_1 - C_4 ;

R_2 et R_3 , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C_1 - C_4 , un

groupement carboxyle, un groupement alcoxy (C₁-C₄)carbonyle, hydroxyalkyle(C₁-C₄), aminoalkyle (C₁-C₄); R₄, R₅, R₆ et R₇, indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, amino substitué ou non par un ou deux groupements alkyle ou hydroxyalkyle en C₁-C₄, acyle (C₂-C₆)amino, carboxyle, carboxyalkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄ carbonyle,



(r et r', indépendamment l'un de l'autre, désignant hydrogène, alkyle en C₁-C₄), halogène, hydroxyalkyle en C₁-C₄, amino alkyle en C₁-C₄, OH ou OZ, Z désignant un radical alkyle, linéaire ou ramifié en C₁-C₂₀, un groupement aralkyle, un groupement formyle, un groupement acyle en C₂-C₂₀, linéaire ou ramifié, un groupement alcénoyle en C₃-C₂₀, linéaire ou ramifié, un groupement -SiR₁₁R₁₂R₁₃, un groupement -P(O)-(OR₈)₂, un groupement R₈OSO₂-; les radicaux R₄ et R₅ ou bien R₅ et R₆ ou bien R₆ et R₇ pouvant former, conjointement avec les atomes de carbone auxquels ils sont liés, un cycle contenant éventuellement un groupement carbonyle, un groupement thiocarbonyle, un groupement $\text{P(O)(OR}_8\text{)}$ ou un groupement CR_9R_{10} , sous réserve qu'au moins l'un des radicaux R₄ à R₇ représente un groupement OH;

R₈ et R₉ représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄;

R₁₀ représente un groupement alcoxy en C₁-C₄ ou un groupement mono- ou dialkyl (C₁-C₄) amino;

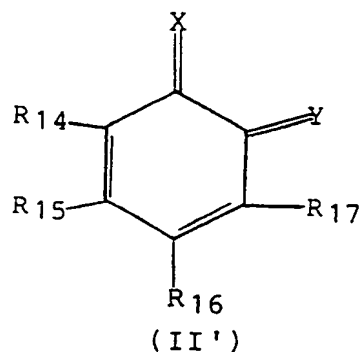
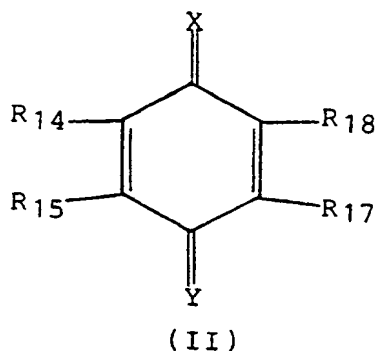
R₁₁, R₁₂ et R₁₃, identiques ou différents, représentent des groupements alkyle en C₁-C₄, linéaires ou ramifiés, et

les sels correspondants de métaux alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium et d'amines de ces composés.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé par le fait que les mono- ou dihydroxyindoles sont choisis parmi le :

- le 4-hydroxyindole
- le 4-hydroxy 5-méthoxyindole
- le 4-hydroxy 5-éthoxyindole
- le 5-hydroxyindole
- le 2-carboxy 5-hydroxyindole
- le 5-hydroxy 6-méthoxyindole
- le 6-hydroxyindole
- le 6-hydroxy 7-méthoxyindole
- le 5-méthoxy 6-hydroxyindole
- le 2-carboxy 6-hydroxyindole
- le 2-éthoxycarbonyl 6-hydroxyindole
- le 7-hydroxyindole
- le 2,3-diméthyl 7-hydroxy 4-méthoxyindole
- le 5,6-dihydroxyindole
- le 1-méthyl 5,6-dihydroxyindole
- le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole
- le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole
- le 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole
- le (5 ou 6)-acétoxy (6 ou 5)-hydroxyindole
- le 2-éthoxycarbonyl 5,6-dihydroxyindole
- le 2-carboxy 5,6-dihydroxyindole.
- le 2,3-diméthyl 5-hydroxy 6-amino indole
- le 2,3-diméthyl 5-amino 6-hydroxyindole.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que les dérivés quinoniques sont choisis parmi les composés répondant aux formules (II) et (II') :



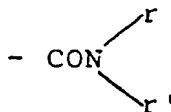
dans lesquelles :

X désigne oxygène ou un groupement NR_{19} ;

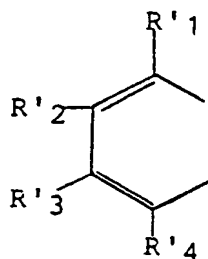
Y désigne oxygène ou un groupement NR_{20} ;

R_{19} et R_{20} , identiques ou différents, désignant hydrogène, halogène, un radical alkyle, hydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, un radical alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)sulfonyle ou un radical phénylsulfonyle;

R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} et R_{18} désignent, indépendamment l'un de l'autre, hydrogène, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, un groupement carboxyle, alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$) carbonyle, alcoxy($\text{C}_1\text{-C}_4$)carbonyle, alcoxy($\text{C}_1\text{-C}_4$)méthyle, alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)thiométhyle, hydroxyalkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)thiométhyle, hydroxyalkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)sulfinyle,



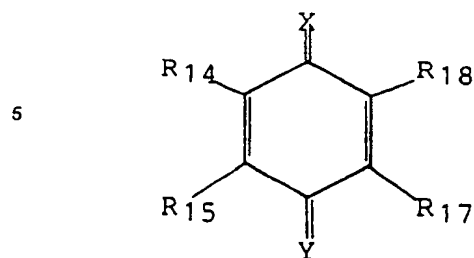
R_{14} et R_{15} pouvant former avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés, le groupement cyclique suivant :



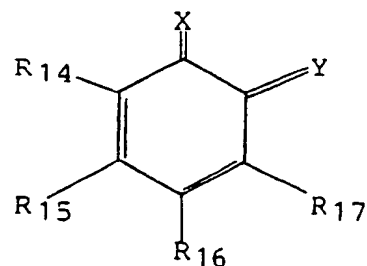
dans lequel :

R'_1 , R'_2 , R'_3 et R'_4 ont les significations indiquées ci-dessus pour R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} , R_{18} , lorsqu'ils ne forment pas de cycle;

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que les dérivés quinoniques sont choisis parmi les benzoquinones de formules :



(II)



(II')

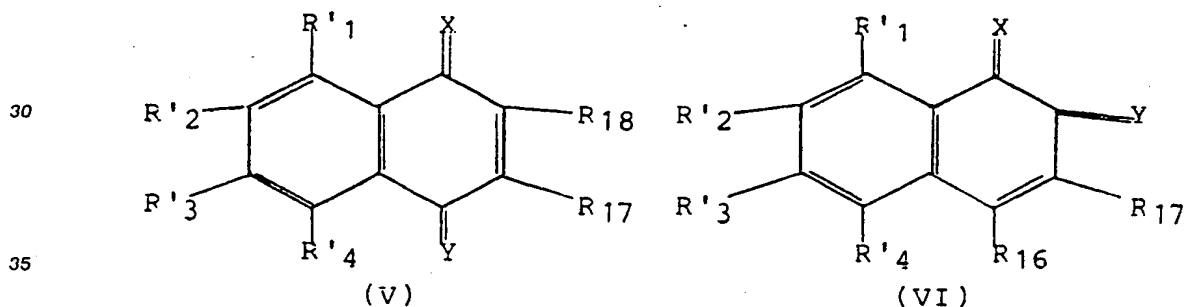
15 dans lesquelles :

R₁₄, R₁₅, R₁₆, R₁₇, R₁₈ désignent, indépendamment l'un de l'autre, hydrogène, alkyle inférieur en C₁-C₄, alcoxy inférieur en C₁-C₄, halogène, acylamino en C₂-C₆, SO₃M, alcoxy(C₁-C₄)méthyle, carboxyalkyle(C₁-C₄), alcoxy(C₁-C₄)carbonyle, dialkylamino, OZ₁, dans lequel Z₁ représente carboxyalkyle (C₁-C₄), hydroxyalkyle(C₁-C₄), SZ₂, dans lequel Z₂ représente hydroxyalkyle(C₁-C₄), dihydroxyalkyle(C₁-C₄), carboxyalkyle(C₁-C₄), alkyle(C₁-C₄);

X désigne oxygène ou le groupement NR₁₉;

Y désigne oxygène ou le groupement NR₂₀, R₁₉ et R₂₀, indépendamment l'un de l'autre, désignent hydrogène, halogène, alkyle inférieur en C₁-C₄, méthylsulfonyl ou phénylsulfonyl;

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que les dérivés quinoniques sont choisis parmi les composés de formules :



dans lesquelles :

40 R'₁, R'₂, R'₃, R'₄, R₁₆, R₁₇, R₁₈ ont les significations indiquées dans les revendications 4 et 5; et X et Y ont les mêmes significations que celles indiquées dans la revendication 5.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que les dérivés quinoniques sont choisis parmi les composés suivants : 1,4-benzoquinone, 2-méthoxy 1,4-benzoquinone, 2-méthyl 1,4-benzoquinone, 2,6-diméthyl 1,4-benzoquinone, 2,3,5-trichloro 6-méthyl 1,4-benzoquinone, 2-acétylamino 1,4-benzoquinone, 2-acétylamino 3,5-diméthyl 1,4-benzoquinone, 2,6-diméthyl 5-acétylamino 1,4-benzoquinone, tétrachloro 1,2-benzoquinone, 2-chloro 1,4-benzoquinone, 2,3-diméthoxy 1,4-benzoquinone, 2-β-carboxyéthoxy 1,4-benzoquinone, 2-méthoxyméthyl 1,4-benzoquinone, 2-β-hydroxyéthyl 1,4-benzoquinone, 2-β-hydroxyéthylthio 1,4-benzoquinone, 2,5-bis-β-hydroxyéthylthio 1,4-benzoquinone, 2-β, γ-dihydroxypropylthio 1,4-benzoquinone, 2-β-carboxyéthylthio 1,4-benzoquinone, 2-carboxyméthyl 1,4-benzoquinone, 2-β-hydroxyéthylthio 6-méthyl 1,4-benzoquinone, 2-méthoxycarbonyl 3-méthoxy 1,4-benzoquinone, 2-méthoxycarbonyl 1,4-benzoquinone, 2-méthylthio 1,4-benzoquinone, 2-diméthylamino 1,4-benzoquinone, 2-acétylamino 5-méthoxy 1,4-benzoquinone, 2-(β-hydroxyéthylthio)méthyl 1,4-benzoquinone, 2-(méthylthio)méthyl 1,4-benzoquinone, 4,5-diméthoxy 1,2-benzoquinone, 4-méthyl 5-chloro 1,2-benzoquinone, 4,5-diméthyl 1,2-benzoquinone, 2,3-diméthyl 1,4-benzoquinone, 2-β-hydroxy éthoxy 1,4-benzoquinone, N-méthyl sulfonyl 1,4-benzoquinone monoimine, N-phényl sulfonyl 1,4-benzoquinone monoimine, 1,4-naphtoquinone, 1,2-naphtoquinone, acide 1,2-naphtoquinone 4-sulfonique, 2,3-dichloro 1,4-naphtoquinone, N,2,6-trichloro 1,4-benzoquinoneimine.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que la composition

A contient le 5,6-dihydroxyindole et la composition B contient un dérivé quinonique choisi parmi la 1,4-benzoquinone, la 2-méthyl 1,4-benzoquinone, la 2,6-diméthyl 1,4-benzoquinone, la 2-méthoxy 1,4-benzoquinone, la 2-chloro 1,4-benzoquinone, la 2,3,5-trichloro 6-méthyl 1,4-benzoquinone, la 2-acétylamino 1,4-benzoquinone, la 2-acétylamino 3-méthoxy 1,4-benzoquinone, la 2,6-diméthyl 5-acétylamino 1,4-benzoquinone, la 2,3-diméthoxy 1,4-benzoquinone, la 2-méthoxyméthyl 1,4-benzoquinone, la 2- β -hydroxyéthyl 1,4-benzoquinone, la 2- β - γ -dihydroxypropylthio 1,4-benzoquinone, la 2- β -carboxyéthylthio 1,4-benzoquinone, la 2-carboxyméthyl 1,4-benzoquinone, la 1,4-naphtoquinone, la N-2,6-trichloro 1,4-benzoquinoneimine, la 1,2-naphtoquinone, l'acide 1,2-naphtoquinone 4-sulfonique.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé par le fait que le mono- ou le dihydroxyindole est présent dans la composition A en une concentration variant entre 0,01 et 0,3 mole/litre.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que le dérivé quinonique est présent dans la composition B dans des concentrations comprises entre 0,005 et 1 mole/litre.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que le pH des compositions A et B est indépendamment l'un de l'autre, compris entre 2 et 10.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait que le pH de la composition B est acide.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé par le fait que les compositions A et B comprennent un milieu aqueux constitué par de l'eau ou un mélange d'eau et d'un solvant.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé par le fait que les compositions A et B sont constituées par un milieu solvant anhydre.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que les compositions A et B contiennent indépendamment l'une de l'autre des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, des agents épaississants, des parfums, des agents séquestrants, des agents filmogènes, des agents de traitement, des agents dispersants, des agents de conditionnement, des agents conservateurs, des agents opacifiants, des agents de gonflement des fibres kératiniques.

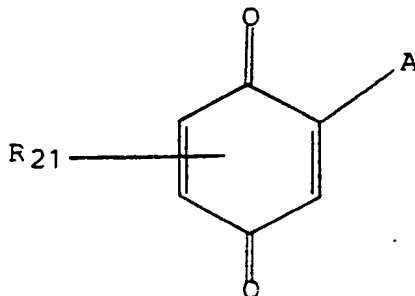
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que les compositions A et/ou B contiennent d'autres colorants choisis parmi les colorants directs, les colorants d'oxydation, les coupleurs ou les colorants d'oxydation dits "rapides".

17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé par le fait que la composition A et/ou B contient également des colorants quinoniques de la famille des benzoquinones des benzoquinonimines ou diimines, des naphtoquinones, des naphtoquinonimines, des naphtoquinonediimines ou des indoles quinones dont les potentiels sont tels que ΔE soit supérieur à 320 mV.

18. Dispositif à plusieurs compartiments ou kit de teinture, caractérisé par le fait qu'il comprend dans un premier compartiment la composition A telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 17, et dans un second compartiment une composition B telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 17.

19. Dispositif à plusieurs compartiments ou kit de teinture caractérisé par le fait qu'il comporte dans un premier compartiment une composition A telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 17 dans un second compartiment la composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 17, l'une au moins des deux compositions A et B comportant un milieu solvant anhydre et un troisième compartiment contenant un milieu aqueux pour la teinture et destiné à être mélangé tout juste avant l'emploi avec le contenu de l'un ou l'autre des deux compartiments contenant les compositions anhydres A et B.

20. Composé nouveau répondant à la formule :

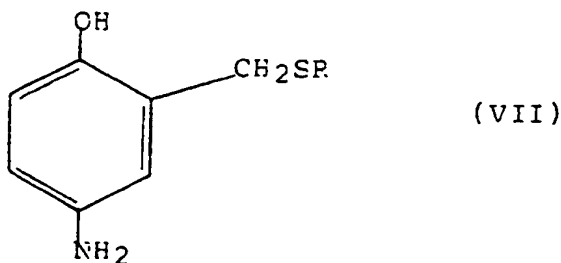


(IV)

dans laquelle A représente les groupements CH_2SR ou SR , dans lesquels R désigne un groupement alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou hydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$; R_{21} représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou le groupement SR , R ayant la signification mentionnée ci-dessus, sous réserve que R_{21} représente un atome d'hydrogène lorsque A désigne le groupement $-\text{CH}_2\text{SR}$.

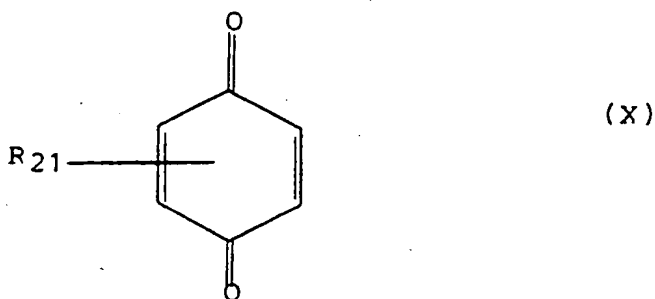
21. Utilisation du composé selon la revendication 20, dans des compositions tinctoriales pour fibres kératiniques.

22. Procédé de préparation des composés de formule (IV), dans laquelle A désigne CH_2SR et R_{21} hydrogène, caractérisé par le fait que l'on procède à l'oxydation d'un paraaminophénol de formule :



avec du chlorure ferrique ou un sulfate ferrique, dans laquelle R a les significations indiquées dans la revendication 20.

23. Procédé de préparation des composés de formule (IV) dans laquelle A désigne SR , R_{21} représentant hydrogène ou alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, caractérisé par le fait que l'on fait réagir environ 2 moles d'un dérivé quinonique de formule :



avec environ une mole de thiol de formule RSH , dans laquelle R a la signification indiquée dans la revendication 20.

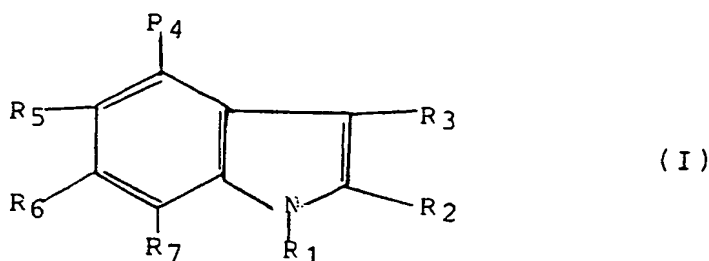
24. Procédé de préparation des composés de formule (IV) dans laquelle A désigne SR et R_{21} désigne SR , R ayant la signification indiquée dans la revendication 20, caractérisé par le fait que l'on fait réagir environ 3 moles d'un thiol de formule RSH avec environ 4 moles de p-benzoquinone en milieu éthanol/eau ou éthanol.

Revendications pour l'Etat contractant suivant: ES

1. Procédé de teinture des fibres kératiniques caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition A contenant dans un milieu approprié pour la teinture au moins un mono- ou dihydroxyindole, l'application de la composition A étant précédée ou suivie par l'application d'une composition B contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un dérivé quinonique choisi parmi les ortho- ou para-benzoquinones, les ortho- ou para-benzoquinones monoimines ou diimines, les 1,2- ou 1,4-naphtoquinones, les ortho- ou para-benzoquinones sulfonimides, les α,ω -alkylène bis-1,4-benzoquinones ou les 1,2- ou 1,4-naphtoquinones monoimines ou diimines, les mono- ou dihydroxyindoles et les dérivés quinoniques étant choisis de façon à ce que la différence de potentiel d'oxydoréduction ΔE entre le potentiel d'oxydoréduction E_i des mono- ou dihydroxyindoles déterminé à pH 7 en milieu phosphate sur électrode de carbone vitreux par voltamétrie, et le potentiel d'oxydoréduction E_q du dérivé quinonique déterminé à pH 7 en milieu phosphate par polarographie sur électrode de mercure par rapport à l'électrode au calomel saturé soit telle que :

$$\Delta E = E_r - E_q \leq 320 \text{ mV.}$$

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que les mono- ou dihydroxyindoles sont choisis parmi les composés répondant à la formule :

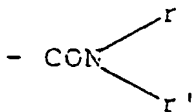


15 dans laquelle :

R₁ désigne hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄;

R₂ et R₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C₁-C₄, un groupement carboxyle, un groupement alcoxy (C₁-C₄) carbonyle, hydroxyalkyle (C₁-C₄), aminoalkyle (C₁-C₄);

20 R₄, R₅, R₆ et R₇, indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, amino substitué ou non par un ou deux groupements alkyle ou hydroxyalkyle en C₁-C₄, acyle (C₂-C₆) amino, carboxyle, carboxyalkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄ carbonyle,



30 (r et r', indépendamment l'un de l'autre, désignant hydrogène, alkyle en C₁-C₄), halogène, hydroxyalkyle en C₁-C₄, amino alkyle en C₁-C₄, OH ou OZ, Z désignant un radical alkyle, linéaire ou ramifié en C₁-C₂₀, un groupement aralkyle, un groupement formyle, un groupement acyle en C₂-C₂₀, linéaire ou ramifié, un groupement alcénoyle en C₃-C₂₀, linéaire ou ramifié, un groupement -SiR₁₁R₁₂R₁₃, un groupement -P(O)-(OR₈)₂, un groupement R₈OSO₂-; les radicaux R₄ et R₅ ou bien R₅ et R₆ ou bien R₆ et R₇ pouvant former, conjointement avec les atomes de carbone auxquels ils sont liés, un cycle contenant éventuellement un groupement carbonyle, un groupement thiocarbonyle, un groupement $\text{P(O)(OR}_8\text{)}$ ou un groupement CR_9R_{10} , sous réserve qu'au moins l'un des radicaux R₄ à R₇ représente un groupement OH;

R₈ et R₉ représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄;

R₁₀ représente un groupement alcoxy en C₁-C₄ ou un groupement mono- ou dialkyl (C₁-C₄) amino;

40 R₁₁, R₁₂ et R₁₃, identiques ou différents, représentent des groupements alkyle en C₁-C₄, linéaires ou ramifiés, et

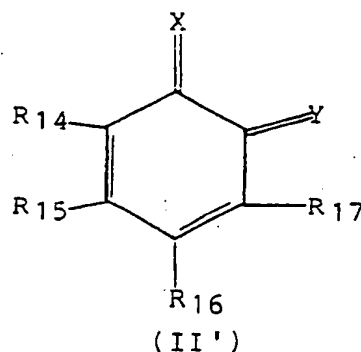
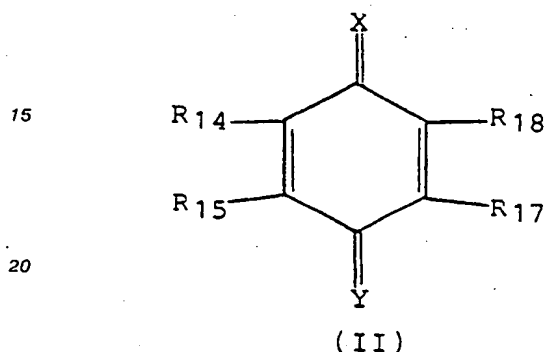
les sels correspondants de métaux alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium et d'amines de ces composés.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2 caractérisé par le fait que les mono- ou dihydroxyindoles sont choisis parmi le :

- 45
- le 4-hydroxyindole
 - le 4-hydroxy 5-méthoxyindole
 - le 4-hydroxy 5-éthoxyindole
 - le 5-hydroxyindole
 - le 2-carboxy 5-hydroxyindole
 - 50 - le 5-hydroxy 6-méthoxyindole
 - le 6-hydroxyindole
 - le 6-hydroxy 7-méthoxyindole
 - le 5-méthoxy 6-hydroxyindole
 - le 2-carboxy 6-hydroxyindole
 - 55 - le 2-éthoxycarbonyl 6-hydroxyindole
 - le 7-hydroxyindole
 - le 2,3-diméthyl 7-hydroxy 4-méthoxyindole
 - le 5,6-dihydroxyindole
 - le 1-méthyl 5,6-dihydroxyindole

- le 2-méthyl 5,6-dihydroxyindole
- le 3-méthyl 5,6-dihydroxyindole
- le 2,3-diméthyl 5,6-dihydroxyindole
- le (5 ou 6)-acétoxy (6 ou 5)-hydroxyindole
- 5 - le 2-éthoxycarbonyl 5,6-dihydroxyindole
- le 2-carboxy 5,6-dihydroxyindole.
- le 2,3-diméthyl 5-hydroxy 6-amino indole
- le 2,3-diméthyl 5-amino 6-hydroxyindole.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que les dérivés
10 quinoniques sont choisis parmi les composés répondant aux formules (II) et (II') :



25 dans lesquelles :

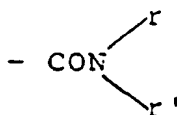
X désigne oxygène ou un groupement NR_{19} ;

Y désigne oxygène ou un groupement NR_{20} ;

R_{19} et R_{20} , identiques ou différents, désignant hydrogène, halogène, un radical alkyle, hydroxyalkyle en C_1 - C_4 , un radical alkyl(C_1 - C_4)sulfonyle ou un radical phénylsulfonyle;

30 R_{14} , R_{15} , R_{16} , R_{17} et R_{18} désignent, indépendamment l'un de l'autre, hydrogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 , un groupement carboxyle, alkyl(C_1 - C_4) carbonyle, alcoxy(C_1 - C_4)carbonyle, alcoxy(C_1 - C_4)méthyle, alkyl-
(C_1 - C_4)thiométhyle, hydroxyalkyl(C_1 - C_4)thiométhyle, hydroxyalkyl(C_1 - C_4)sulfinyle,

35



40

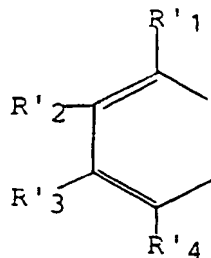
(r et r' désignant, indépendamment l'un de l'autre, hydrogène ou alkyle en C_1 - C_4), carboxyalkyle, halogène, hydroxyalkyle en C_1 - C_4 , amino substitué ou non par un ou deux groupements alkyle ou hydroxyalkyle en C_1 - C_4 , acyl(C_2 - C_6)amino, SO_3M où M désigne hydrogène, K ou Na, un groupement sulfoxyde, sulfone ou sulfonamide éventuellement substitué, ou bien un radical OZ_1 dans lequel Z_1 peut être hydrogène, alkyle en C_1 - C_4 , hydroxy alkyle(C_1 - C_4), carboxyalkyle(C_1 - C_4), phényle éventuellement substitué par alcoxy en C_1 - C_4 , ou encore un radical $-\text{SZ}_2$ dans lequel Z_2 est un groupement alkyle en C_1 - C_4 , hydroxyalkyle en C_1 - C_4 , dihydroxyalkyle en C_2 - C_4 , carboxyalkyle en C_1 - C_4 ;

45

R_{14} et R_{15} pouvant former avec les atomes de carbone auxquels ils sont rattachés, le groupement cyclique suivant :

50

55

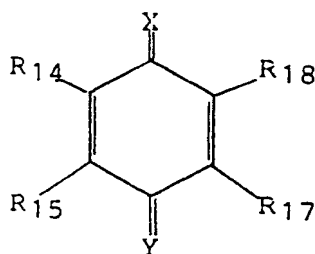


(III)

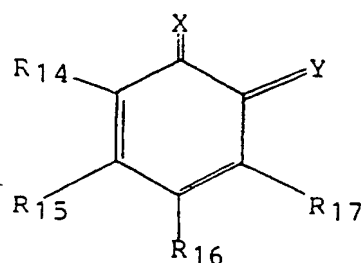
dans lequel :

R'1, R'2, R'3 et R'4 ont les significations indiquées ci-dessus pour R14, R15, R16, R17, R18, lorsqu'ils ne forment pas de cycle;

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que les dérivés quinoniques sont choisis parmi les benzoquinones de formules :



(II)



(II')

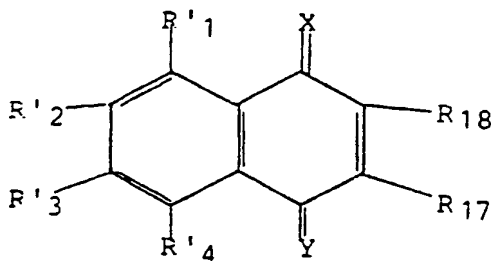
dans lesquelles :

R14, R15, R16, R17, R18 désignent, indépendamment l'un de l'autre, hydrogène, alkyle inférieur en C1-C4, alcoxy inférieur en C1-C4, halogène, acylamino en C2-C6, SO3M, alcoxy(C1-C4)méthyle, carboxyalkyle(C1-C4), alcoxy(C1-C4)carbonyle, dialkylamino, OZ1, dans lequel Z1 représente carboxyalkyle (C1-C4), hydroxyalkyle(C1-C4), SZ2, dans lequel Z2 représente hydroxyalkyle(C1-C4), dihydroxyalkyle(C1-C4) carboxyalkyle(C1-C4), alkyle(C1-C4);

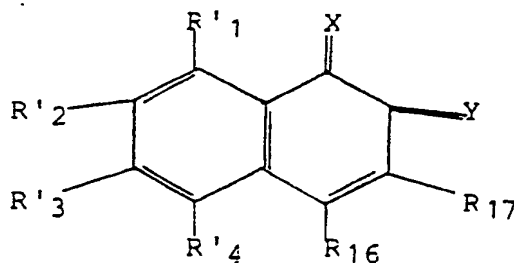
X désigne oxygène ou le groupement NR19;

Y désigne oxygène ou le groupement NR20, R19 et R20, indépendamment l'un de l'autre, désignent hydrogène, halogène, alkyle inférieur en C1-C4, méthylsulfonyl ou phénylsulfonyl;

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que les dérivés quinoniques sont choisis parmi les composés de formules :



(V)



(VI)

dans lesquelles :

R'1, R'2, R'3, R'4, R16, R17, R18 ont les significations indiquées dans les revendications 4 et 5; et X et Y ont les mêmes significations que celles indiquées dans la revendication 5.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé par le fait que les dérivés quinoniques sont choisis parmi les composés suivants : 1,4-benzoquinone, 2-méthoxy 1,4-benzoquinone, 2-méthyl 1,4-benzoquinone, 2,6-diméthyl 1,4-benzoquinone, 2,3,5-trichloro 6-méthyl 1,4-benzoquinone, 2-acétylamino 1,4-benzoquinone, 2-acétylamino 3,5-diméthyl 1,4-benzoquinone, 2,6-diméthyl 5-acétylamino 1,4-benzoquinone, tétrachloro 1,2-benzoquinone, 2-chloro 1,4-benzoquinone, 2,3-diméthoxy 1,4-benzoquinone, 2- β -carboxyéthoxy 1,4-benzoquinone, 2-méthoxyméthyl 1,4-benzoquinone, 2- β -hydroxyéthyl 1,4-benzoquinone, 2- β -hydroxyéthylthio 1,4-benzoquinone, 2,5-bis- β -hydroxyéthylthio 1,4-benzoquinone, 2- β , γ -dihydroxypropylthio 1,4-benzoquinone, 2- β -carboxyéthylthio 1,4-benzoquinone, 2-carboxyméthyl 1,4-benzoquinone, 2- β -hydroxyéthylthio 6-méthyl 1,4-benzoquinone, 2-méthoxycarbonyl 3-méthoxy 1,4-benzoquinone, 2-méthoxycarbonyl 1,4-benzoquinone, 2-méthylthio 1,4-benzoquinone, 2-diméthylamino 1,4-benzoquinone, 2-acétylamino 5-méthoxy 1,4-benzoquinone, 2-(β -hydroxyéthylthio)méthyl 1,4-benzoquinone, 2-(méthylthio)méthyl 1,4-benzoquinone, 4,5-diméthoxy 1,2-benzoquinone, 4-méthyl 5-chloro 1,2-benzoquinone, 4,5-diméthyl 1,2-benzoquinone, 2,3-diméthyl 1,4-benzoquinone, 2- β -hydroxy éthoxy 1,4-benzoquinone, N-méthyl sulfonyl 1,4-benzoquinone monoimine, N-phényl sulfonyl 1,4-benzoquinone monoimine, 1,4-naphtoquinone, 1,2-naphtoquinone, acide 1,2-naphtoquinone 4-sulfonique, 2,3-dichloro 1,4-naphtoquinone, N,2,6-trichloro 1,4-benzoquinoneimine.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que la composition A contient le 5,6-dihydroxyindole et la composition B contient un dérivé quinonique choisi parmi la 1,4-benzoquinone, la 2-méthyl 1,4-benzoquinone, la 2,6-diméthyl 1,4-benzoquinone, la 2-méthoxy 1,4-benzoquinone, la 2-chloro 1,4-benzoquinone, la 2,3,5-trichloro 6-méthyl 1,4-benzoquinone, la 2-acétylamino 1,4-benzoquinone, la 2-acétylamino 3-méthoxy 1,4-benzoquinone, la 2,6-diméthyl 5-acétylamino 1,3-benzoquinone, la 2,3-diméthoxy 1,4-benzoquinone, la 2-méthoxyméthyl 1,4-benzoquinone, la 2- β -hydroxyéthyl 1,4-benzoquinone, la 2- β , γ -dihydroxypropylthio 1,4-benzoquinone, la 2- β -carboxyéthylthio 1,4-benzoquinone, la 2-carboxyméthyl 1,4-benzoquinone, la 1,4-naphtoquinone, la N,2,6-trichloro 1,4-benzoquinoneimine, la 1,2-naphtoquinone, l'acide 1,2-naphtoquinone 4-sulfonique.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8 caractérisé par le fait que le mono- ou le dihydroxyindole est présent dans la composition A en une concentration variant entre 0,01 et 0,3 mole/litre.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que le dérivé quinonique est présent dans la composition B dans des concentrations comprises entre 0,005 et 1 mole/litre.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisé par le fait que le pH des compositions A et B est indépendamment l'un de l'autre, compris entre 2 et 10.

12. Procédé selon la revendication 11, caractérisé par le fait que le pH de la composition B est acide.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé par le fait que les compositions A et B comprennent un milieu aqueux constitué par de l'eau ou un mélange d'eau et d'un solvant.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisé par le fait que les compositions A et B sont constituées par un milieu solvant anhydre.

15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisé par le fait que les compositions A et B contiennent indépendamment l'une de l'autre des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères ou leurs mélanges, des agents épaississants, des parfums, des agents séquestrants, des agents filmogènes, des agents de traitement, des agents dispersants, des agents de conditionnement, des agents conservateurs, des agents opacifiants, des agents de gonflement des fibres kératiniques.

16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, caractérisé par le fait que les compositions A et/ou B contiennent d'autres colorants choisis parmi les colorants directs, les colorants d'oxydation, les coupleurs ou les colorants d'oxydation dits "rapides".

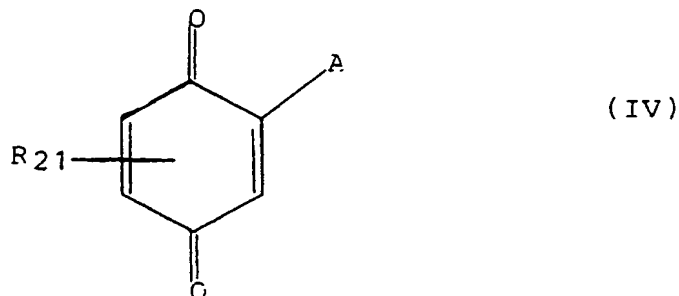
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisé par le fait que la composition A et/ou B contient également des colorants quinoniques de la famille des benzoquinones des benzoquinonimines ou diimines, des naphtoquinones, des naphtoquinonimines, des naphtoquinonedimines ou des indoles quinones dont les potentiels sont tels que ΔE soit supérieur à 320 mV.

18. Dispositif à plusieurs compartiments ou kit de teinture, caractérisé par le fait qu'il comprend dans un premier compartiment la composition A telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 17, et dans un second compartiment une composition B telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 17.

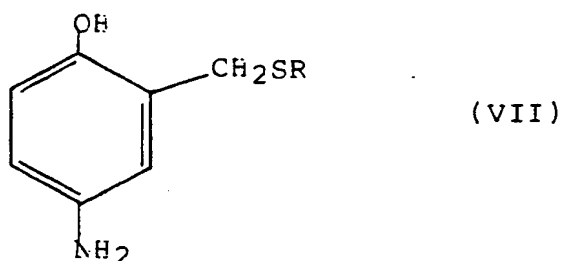
19. Dispositif à plusieurs compartiments ou kit de teinture caractérisé par le fait qu'il comporte dans un premier compartiment une composition A telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 17 dans un second compartiment la composition telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1

à 17, l'une au moins des deux compositions A et B comportant un milieu solvant anhydre et un troisième compartiment contenant un milieu aqueux pour la teinture et destiné à être mélangé tout juste avant l'emploi avec le contenu de l'un ou l'autre des deux compartiments contenant les compositions anhydres A et B.

20. Procédé de préparation des composés de formule (IV) :

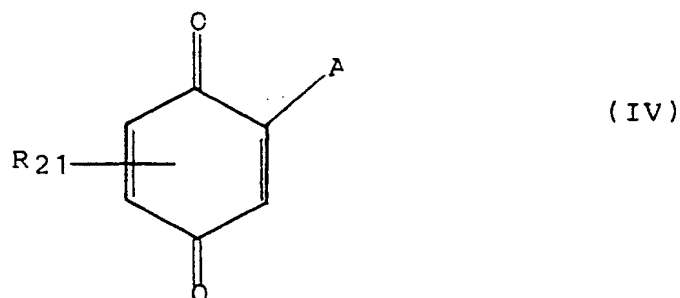


dans laquelle A désigne CH_2SR , R_{21} désigne hydrogène, et R désigne un groupement alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou hydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, caractérisé par le fait que l'on procède à l'oxydation d'un paraaminophénol de formule :

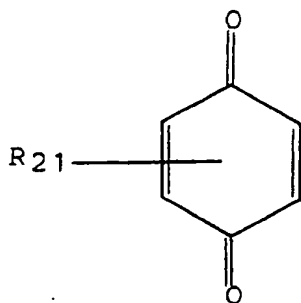


avec du chlorure ferrique ou un sulfate ferrique.

21. Procédé de préparation des composés de formule (IV) :



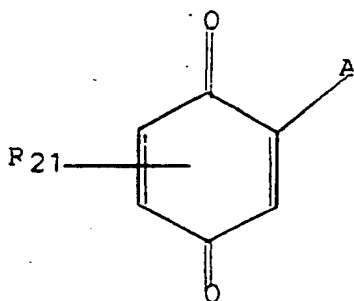
dans laquelle A désigne SR, R_{21} représentant hydrogène ou alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, et R désigne un groupement alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$ ou hydroxyalkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$, caractérisé par le fait que l'on fait réagir environ 2 moles d'un dérivé quinonique de formule :



(X)

avec environ une mole de thiol de formule RSH.

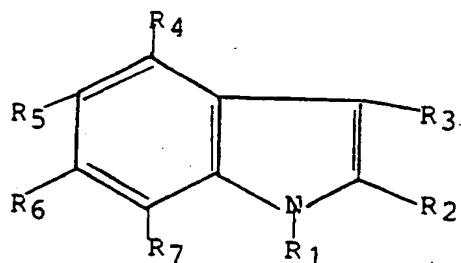
22. Procédé de préparation des composés de formule (IV) :



(IV)

dans laquelle A désigne SR, R₂₁ désigne SR, et R désigne un groupement alkyle en C₁-C₄ ou hydroxyalkyle en C₁-C₄, caractérisé par le fait que l'on fait réagir environ 3 moles d'un thiol de formule RSH avec environ 4 moles de p-benzoquinone en milieu éthanol/eau ou éthanol.

23. Procédé de préparation d'un "kit" à plusieurs compartiments destiné à être utilisé pour la teinture des fibres kératiniques, caractérisé par le fait que l'on prépare une composition (A) en introduisant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un mono- ou polyhydroxyindole de formule :



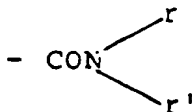
(I)

dans laquelle :

R₁ désigne hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄;

R₂ et R₃, identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un groupement alkyle en C₁-C₄, un groupement carboxyle, un groupement alcoxy (C₁-C₄)carbonyle, hydroxyalkyle (C₁-C₄), aminoalkyle (C₁-C₄);

R₄, R₅, R₆ et R₇, indépendamment l'un de l'autre, représentent un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, amino substitué ou non par un ou deux groupements alkyle ou hydroxyalkyle en C₁-C₄, acyle (C₂-C₆)amino, carboxyle, carboxyalkyle en C₁-C₄, alcoxy en C₁-C₄ carbonyle,



(r et r', indépendamment l'un de l'autre, désignant hydrogène, alkyle en C₁-C₄), halogène, hydroxyalkyle en C₁-C₄, amino alkyle en C₁-C₄, OH ou OZ, Z désignant un radical alkyle, linéaire ou ramifié en C₁-C₂₀, un groupement aralkyle, un groupement formyle, un groupement acyle en C₂-C₂₀, linéaire ou ramifié, un groupement alcénoyle en C₃-C₂₀, linéaire ou ramifié, un groupement -SiR₁₁R₁₂R₁₃, un groupement -P(O)-(OR₈)₂, un groupement R₈OSO₂-; les radicaux R₄ et R₅ ou bien R₅ et R₆ ou bien R₆ et R₇ pouvant former, conjointement avec les atomes de carbone auxquels ils sont liés, un cycle contenant éventuellement un groupement carbonyle, un groupement thiocarbonyle, un groupement $\text{---P(O)(OR}_8\text{)}$ ou un groupement $\text{---CR}_9\text{R}_{10}$, sous réserve qu'au moins l'un des radicaux R₄ à R₇ représente un groupement OH;

R₈ et R₉ représentent un atome d'hydrogène ou un groupement alkyle en C₁-C₄;

R₁₀ représente un groupement alcoxy en C₁-C₄ ou un groupement mono- ou dialkyl (C₁-C₄) amino;

R₁₁, R₁₂ et R₁₃, identiques ou différents, représentent des groupements alkyle en C₁-C₄, linéaires ou ramifiés, et

les sels correspondants de métaux alcalins, alcalino-terreux, d'ammonium et d'amines de ces composés, dans des proportions comprises entre 0,01 et 0,3 mole/litre, cette composition (A) étant introduite dans un premier compartiment;

que l'on prépare une composition (B) en introduisant dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un dérivé quinonique choisi parmi les ortho- ou para-benzoquinones, les ortho- ou para-benzoquinones monoimines ou diimines, les 1,2- ou 1,4-naphtoquinones, les ortho- ou para-benzoquinones sulfonimides, les α,ω -alkylène bis-1,4-benzoquinones ou les 1,2- ou 1,4-naphtoquinones monoimines ou diimines, les mono- ou dihydroxyindoles et les dérivés quinoniques étant choisis de façon à ce que la différence de potentiel d'oxydoréduction ΔE entre le potentiel d'oxydoréduction E_i des mono- ou dihydroxyindoles déterminé à pH 7 en milieu phosphate sur électrode de carbone vitreux par voltamétrie, et le potentiel d'oxydoréduction E_q du dérivé quinonique déterminé à pH 7 en milieu phosphate par polarographie sur électrode de mercure par rapport à l'électrode au calomel saturé soit telle que :

$$\Delta E = E_i - E_q \leq 320 \text{ mV.}$$

dans des concentrations comprises entre 0,005 et 1 mole/litre, cette composition (B) étant introduite dans un second compartiment.

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication:

**0 376 776
A3**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt: 89403358.8

(51) Int. Cl.⁵: **A61K 7/13, C07C 323/23,
C07C 319/20**

(22) Date de dépôt: 05.12.89

(30) Priorité: 06.12.88 LU 87403

(43) Date de publication de la demande:
04.07.90 Bulletin 90/27

(84) Etats contractants désignés:
AT BE CH DE ES FR GB GR IT LI NL

(88) Date de publication différée du rapport de
recherche: 16.08.90 Bulletin 90/33

(71) Demandeur: **L'OREAL**
14, Rue Royale
F-75008 Paris(FR)

(72) Inventeur: **De Labbey, Arnaud**
9, rue Charles Dordain
F-93600 Aulnay-sous-Bois(FR)
Inventeur: **Baudry, Alain**
19 Villa du Bouisson Ardent
F-95500 Gonesse(FR)
Inventeur: **Bauer, Daniel**
8bis Allée de la Fontaine
F-93340 Le Raincy(FR)
Inventeur: **Bore, Pierre**
197 avenue Daniel Perdrigé
F-93370 Montfermeil(FR)

(74) Mandataire: **Casalonga, Axel et al**
BUREAU D.A. CASALONGA - JOSSE
Morassistrasse 8
D-8000 München 5(DE)

(54) **Procédé de teinture de fibres kératiniques avec un hydroxyindole, associé à un dérivé quinonique et nouvelles 1,4-benzoquinones.**

(57) Procédé de teinture des fibres kératiniques caractérisé par le fait que l'on applique sur ces fibres au moins une composition A contenant dans un milieu approprié pour la teinture au moins un mono- ou dihydroxyindole, l'application de la composition A étant précédée ou suivie par l'application d'une composition B contenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un dérivé quinonique choisi parmi les ortho- ou para-benzoquinones, les ortho- ou para-benzoquinones monoamines ou diamines, les 1,2- ou 1,4-naphtoquinones, les ortho- ou para-benzoquinones sulfonimides, les α,ω -alkylène bis-1,4-benzoquinones ou les 1,2- ou 1,4-naphtoquinones monoamines ou diamines, les mono- ou dihydroxyindoles et les dérivés quinoniques étant choisis de façon à ce que la différence de potentiel d'oxydoréduction ΔE entre le potentiel d'oxydoréduction E_i des mono- ou dihydroxyindoles déterminé à pH 7 en

milieu phosphate sur électrode de carbone vitreux par voltamétrie, et le potentiel d'oxydoréduction E_q du dérivé quinonique déterminé à pH 7 en milieu phosphate par polarographie sur électrode de mercure par rapport à l'électrode au calomel saturé soit telle que :

$$\Delta E = E_i - E_q \leq 320 \text{ mV.}$$

EP 0 376 776 A3



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 89 40 3358

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | |
|---|---|---|--|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5) |
| X | US-A-3 328 301 (THOMPSON et al.) * En entier * --- | 20,23-24 | A 61 K 7/13 C 07 C 323/23 C 07 C 319/20 |
| X | J. ELECTROCHEM. SOC., vol. 118, no. 1, janvier 1971, pages 57-63, Manchester, New-Hamp., US; J.L. HUNTINGTON et al.: "The effect of molecular structure on the electrode kinetics of aminoquinones and quinone thioethers" * Page 58, tableau 1, exemples 13,14,16 * --- | 20 | |
| X | J. ORG. CHEM., vol. 50, 1985, pages 1963-1969, American Chemical Society, US; K. HAYAKAWA et al.: "A useful synthon approach to bicyclic enols: Acid-catalyzed and base-catalyzed rearrangements of Diels-Alder adducts of 2-methoxy-5-methyl-1,4-benzoquinone" * Page 1965, chart II compound 21 * --- | 20 | |
| X | TETRAHEDRON LETTERS, vol. 25, no. 42, 1984, pages 4833-4836, Pergamon Press Ltd., GB; R.N. WARRENER et al.: "Linear annelation of tricyclic quinones by site selective reaction with dienes" * Page 4834, compound 5 * --- | 20 | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5) A 61 K C 07 C |
| A | GB-A-2 187 456 (L'OREAL) * En entier * --- | 1-19 | |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications | | | |
| Lieu de la recherche LA HAYE | | Date d'achèvement de la recherche 22-05-1990 | Examineur FISCHER J. P. |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant | | | |

EPO FORM 1501 01.82 (P0402)

BEST AVAILABLE COPY

))



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Page 2

Numéro de la demande

EP 89 40 3358

| DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | | |
|---|--|---|--|
| Catégorie | Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes | Revendication concernée | CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5) |
| A | TETRAHEDRON, vol. 43, no. 12, 1987, pages 2749-2754, Pergamon Journals Ltd, GB; A. NAPOLITANO et al.: "A reinvestigation of the reactions between 5,6-dihydroxyindoles and quinones" * En entier * --- | 1-19 | |
| A | FR-A-2 234 277 (L'OREAL) * Page 88, exemple C5; revendications * --- | 1-19 | |
| A,P | FR-A-2 626 173 (L'OREAL) * En entier * ----- | 1-19 | |
| | | | DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5) |
| Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications | | | |
| Lieu de la recherche LA HAYE | | Date d'achèvement de la recherche 22-05-1990 | Examineur FISCHER J.P. |
| CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ----- & : membre de la même famille, document correspondant | | | |

EPO FORM 1503 03.82 (P0402)

T

SPTO

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO,